

Mastergradsoppgave i kjemi

Ragnhild Hancke

**Defekter og Transport
i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$**

Omfang: 60 studiepoeng

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO 05/2009



Forord

Denne masteroppgaven representerer en del av mastergradsstudiet i kjemi ved Kjemisk Institutt, Universitet i Oslo. Arbeidet er utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi i perioden august 2007 til mai 2009.

Jeg ønsker spesielt å takke min veileder professor Truls Norby for inspirasjon og støtte gjennom hele arbeidet med denne oppgaven. Jeg ønsker også å takke Reidar Haugrud for mye hjelp og gode samtaler underveis, i tillegg til Nataliya Sharova for hjelp under arbeidet, spesielt med syntesen. Harald Fjeld, Morten Huse og Tor Svendsen Bjørheim rettes også en stor takk for hjelp og støtte, særlig under denne avsluttende fasen av arbeidet. I tillegg ønsker jeg å takke Sissel Jørgensen for opplæring i bruk av SEM, Martin F. Sunding for å ha utført XPS-analysen, Anette Gunnæs for å ha forsøkt å utføre TEM-analyse på gjenstridige prøver, samt alle andre ved gruppen for faststoff elektrokjemi ved Universitetet i Oslo.

Til slutt vil jeg takke pappa for sitt bidrag med ekspertise på kommaregler, og ikke minst Amund for å alltid stå klar med middagen.

Universitetet i Oslo, mai 2009

Ragnhild Hancke

Sammendrag

$\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ har i en tidligere studie vist å lede protoner ved høye temperaturer. Aspekter tilknyttet defektstrukturen og transportmekanismene krever imidlertid nærmere undersøkelser og denne oppgaven tilstreber å gi en større innsikt i dette. I dette arbeidet ble akseptordopet og nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ fremstilt i to ulike faststoffreaksjoner, og prøvene ble karakterisert med hensyn på struktur og sammensetning ved hjelp av XRD, SEM og EDS. Elektrisk karakterisering ble gjort med AC-ledningsevнемålinger som funksjon av temperatur, $p(\text{O}_2)$ og $p(\text{H}_2\text{O})$.

Det ble funnet at ledningsevnen til nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ var lav og viste verken $p(\text{O}_2)$ - eller $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet. Det ble derfor regnet som sannsynlig at denne prøven i virkeligheten var effektivt donordopet, og det ble spekulert i om det i så fall kunne skyldes delvis termisk dekomponering av prøven. Det ble videre vurdert om en slik prosess kunne settes i sammenheng med problemer med å oppnå faserenhet i en rekke prøver, eller om dette hadde andre årsaker, som at prøvene ble redusert av karbon, eller at reaksjonskinetikken simpelthen var langsom.

Totalledningsevnen til akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ domineres av protoner i fuktige atmosfærer under 900 °C, og over denne temperaturen får ledningsevnen et bidrag av elektronhull. I tørre atmosfærer domineres ledningsevnen av oksygenvakanser og en minoritetskonsentrasjon av elektronhull. Det ble spekulert i hvorvidt protoner er dominerende ladningsbærere ved de laveste temperaturene i tørr atmosfære. På bakgrunn av de foretatte elektriske målingene ble materialet tilskrevet en defektkjemisk modell der akseptordopanten kompenseres av protoner ved høye $p(\text{H}_2\text{O})$ og lave temperaturer (under 600 °C), mens de ved de øvrige målebetingelsene kompenseres av oksygenvakanser som hydratiseres ved økende $p(\text{H}_2\text{O})$ og synkende temperatur.

Kurvetilpasningen av ledningsevnes $p(\text{H}_2\text{O})$ - og temperaturavhengighet med antagelsen om den ovennevnte defektmodellen ga termodynamiske verdier for inkorporering av protoner i materialet, samt verdier for mobilitetsparametere. Tilsvarende parametere ble også funnet for oksygenvakanser og elektronhull. Det ble foreslått at materialets evne til å lede protoner selv ved 1200 °C primært kan tilskrives en høy protonmobilitet, fremfor en høy konsentrasjon av protoner.

Innhold

FORORD	I
SAMMENDRAG	III
INNHold	V
1. INNLEDNING	1
1.1 HYDROGENTEKNOLOGI	1
1.2 HØYTEMPERATUR PROTONLEDERE.....	1
1.3 MÅLET MED OPPGAVEN.....	2
2. TEORI.....	5
2.1 DEFEKTER I KRYSTALLINSKE MATERIALER	5
2.2 DEFEKTER I $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$	7
2.3 ELEKTRISK LEDNINGSEVNE	15
2.4 ISOTOPEFFEKT	17
2.5 IMPEDANSSPEKTROSKOPI	17
3. LITTERATUR.....	23
3.1 PROTONLEDNINGSMEKANISME I FOSFATER	23
3.2 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$	25
3.3 LEDNINGSEVNE I ANDRE MATERIALER MED EULYTITTSTRUKTUR.....	28
3.4 LEDNINGSEVNE I $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	31
3.5 RePO_4 og ReP_3O_9	32
4. EKSPERIMENTELT.....	39
4.1 PRØVEPREPARERING	39
4.2 KARAKTERISERING AV MIKROSTRUKTUR OG KRYSTALLSTRUKTUR.....	44
4.3 APPARATUR FOR ELEKTRISK KARAKTERISERING	46
5. RESULTATER.....	51

5.1	KARAKTERISERING AV MIKROSTRUKTUR OG KRYSTALLSTRUKTUR.....	51
5.2	ELEKTRISKE MÅLINGER.....	59
6.	DISKUSJON	71
6.1	AKSEPTORDOPET $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$	71
6.2	DEFEKTSTRUKTUR I NOMINELT UDOPET $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$	75
6.3	ÅRSAKER TIL SEGREGERING AV LANTANRIKE SEKUNDÆRFASER	78
6.4	OPPSUMMERING	80
7.	KONKLUSJON OG FREMTIDIG ARBEID.....	81
	REFERANSELISTE.....	83
	APPENDIKS 1	87
	APPENDIKS 2	91

1. Innledning

1.1 Hydrogenteknologi

Menneskeskapte klimaendringer har de siste årene fått en økende oppmerksomhet i opinionen, og i 2007 ble FNs klimapanel og klimaforkjemperen Al Gore tildelt Nobels fredspris. En rapport som klimapanelet har laget, anslår at 90 % av CO₂-utslippene i dag stammer fra forbrenning av fossilt brensel, og den predikerer at den økte drivhuseffekten vil få dramatiske konsekvenser for klimaet på jorda [1]. Slike bekymringsmeldinger, sammen med bevisstheten om at oljereservene ikke vil vare evig, har resultert i en bred internasjonal enighet om at vi må søke mer miljøvennlige måter å benytte fossilt brensel på, og på sikt frigjøre oss helt fra fossile brensler som energikilde. En mulig vei å gå for å nå disse målene, er å benytte hydrogen som brensel.

Når molekylært hydrogen reagerer med oksygen og danner vann frigjøres det mer energi per kilo enn for noe annet brensel. Denne energien kan omdannes elektrokjemisk til elektrisitet i en brenselcelle. Brenselceller egner seg godt for skalering, og kan derfor like gjerne brukes i mobiltelefoner som til å erstatte forbrenningsmotoren i biler. Sammenlignet med forbrenningsmotorer, gir brenselceller ingen lokal forurensing. De er dessuten stillegående og har en høyere virkningsgrad. Hydrogengass eksisterer ikke i naturen, men den kan produseres fra vann ved elektrolyse eller fra naturgass i en dampreformeringsreaksjon. Når hydrogen produseres fra naturgass dannes også CO₂, og for å skille ut hydrogen fra denne gassblandingen benyttes hydrogengasseparasjonsmembraner.

Elektrolysører, gasseparasjonsmembraner og brenselceller er derfor nøkkelteknologier i utviklingen av hydrogensamfunnet, men det gjenstår en rekke teknologiske utfordringer før de blir kommersielt attraktive. Utvikling av bedre protonledere, som er en viktig komponent i disse teknologiene, er ett av områdene hvor store forskningsressurser er satt inn.

1.2 Høytemperatur protonledere

Takahashi og Iwahara [2] rapporterte for første gang i 1980 om høytemperatur protonledningsevne i et oksid, og de fant at selv ved 1000 °C dominerte protonene materialets ioniske ledningsevne. Protonet, som er en elementærpartikkel, vil binde seg til et oksidion og befinne seg innenfor dets elektronsky. På denne måten danner protoner punktdefekter i gitteret, en defekt som kan beskrives som en hydroksiddefekt på oksygenplass, OH_O^\bullet . Dette protonet er ikke rigid bundet til oksygen, og på grunn av

vibrasjoner i krystallgitteret, kan det bevege seg gjennom strukturen ved å hoppe mellom oksidionene. Denne mekanismen kalles Grotthusmekanismen, og det er denne som antas å finne sted ved høytemperatur protonledningsevne. Reaksjonen der protoner tas opp i strukturen fra vanddamp i den omgivende atmosfæren, er for de aller fleste materialer eksoterm, og følgelig favoriseres protonopptaket ved lave temperaturer. Samtidig er relativt høye temperaturer nødvendig for å gi protonet den nødvendige kinetiske energien for å kunne hoppe fra ett oksidion til neste. Som en konsekvens av dette, ser man som oftest et maksimum i protonledningsevnen som funksjon av temperatur.

Når høytemperatur protonledere brukes som elektrolytt i brenselceller, dekker de et viktig temperaturgap i applikasjonen av denne teknologien, ettersom de kan opereres mellom 500 og 800 °C. En av fordelene ved så høye temperaturer er at elektrodekinetikk ikke begrenser reaksjonshastigheten. Samtidig er temperaturen lavere enn temperaturen brenselceller med oksidionledende elektrolytter opererer ved, og dette muliggjør bruk av billigere materialer samt at degenerering av materialene blir et mindre problem.

En anvendbar høytemperatur protonleder bør ha en balansert kombinasjon av høy protonkonsentrasjon og høy protonmobilitet, og for praktiske anvendelser behøves en ledningsevne på rundt 10^{-2} S/cm. Materialet bør også ha termisk og kjemisk stabilitet under normale driftsbetingelser. Materialene med høyest protonledningsevne funnet til nå er perovskitter med barium på A-plass, og på grunn av den basiske naturen til barium er disse forbindelsene svært utsatt for angrep fra CO_2 og SO_2 i brenselet.

Fokuset i forskningen på høytemperatur protonledere har hovedsakelig vært på oksider, men også fosfater har fått en økende oppmerksomhet. Sjeldne jordartsfosfater er CO_2 -tolerante, og blant disse har akseptordopet LaP_3O_9 i dag den høyeste kjente protonledningsevnen, i størrelsesorden 3×10^{-4} S/cm ved 700 °C [3]. En begrensning ved fosfater generelt er at de over tid kan være termisk ustabile fordi P_2O_5 eller PH_3 kan dampe av. Av den grunn er fosfater ofte ikke ansett som de mest aktuelle kandidatene som elektrolytter i høytemperatur brenselceller. På den annen side kan identifiseringen av hvordan vann løses i disse materialene være nyttig for å peke ut andre kandidater, og det er av akademisk interesse å studere disse fordi det kan gi et bedre innblikk i mekanismene for protontransport som fortsatt ikke er fullt ut forstått.

1.3 Målet med oppgaven

Det er tidligere funnet at $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ dannes som sekundærfase i bariumdopet LaPO_4 , noe som viser at denne fasen har høy termisk stabilitet. Forbindelsen anses også å være CO_2 -tolerant fordi den basiske naturen til barium stabiliseres av den sure naturen til fosfor. I et

tidligere forskningsarbeid av Sharova et al. [4] ble det funnet at $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ var protonledende, men flere aspekter ved resultatene kunne ikke forklares ut fra den antatte defektkjemien og strukturen. Denne oppgaven tar derfor sikte på å øke forståelsen av defektstrukturen og transportprosessene i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. Dette vil gjøres ved syntese av prøver med ulike typer og innhold akseptordopant, og med påfølgende karakterisering av krystallstruktur, mikrostruktur og ledningsevne i disse prøvene.

2. Teori

Teorien i dette kapittelet er hentet fra *Defects and Transport in Crystalline Solids* [5] om ikke annet er oppgitt.

2.1 Defekter i krystallinske materialer

Krystallinske materialer kjennetegnes av en langtrekkende orden i tre dimensjoner i atomgitteret. Fordi det er termodynamisk gunstig vil det imidlertid alltid finnes irregulariteter i den ideelle krystallstrukturen ved temperaturer over 0 K. Disse avvikene kalles defekter. Defekter kan beskrives på samme måte som andre kjemiske likevekter, og deres termodynamikk kan derfor brukes til å forutse hvordan konsentrasjonen av dem vil variere med parametere som temperatur og partialtrykk av ulike gasser. Dette er interessant i applikasjonen av ioneledere i hydrogenteknologi fordi det er tilstedeværelsen av defekter som gjør ioneledning mulig.

2.1.1 Typer defekter

Defekter kan kategoriseres på flere ulike måter, men et naturlig sted å begynne er med deres romlige utstrekning. Det finnes 0-, 1-, 2- og 3-dimensjonale defekter. Utfelling av sekundærfaser er et eksempel på 3-dimensjonale defekter, mens de 2-dimensjonale kalles plandefekter og omfatter stablefeil og korngrenser. Linjedefekter er 1-dimensjonale defekter som også går under navnet dislokasjoner, og til slutt har vi punktdefekter som er 0-dimensjonale. Denne gruppen defekter inkluderer vakanser, det vil si en tom plass i atomgitteret, interstitielle atomer og fremmedatomer, som vil bli beskrevet nærmere senere. I tillegg til de strukturelle defektene finnes elektroniske defekter i form av elektroner og elektronhull. Disse kan dannes enten ved en intern eksitasjon av valenselektroner, eller i forbindelse med dannelsen av punktdefekter. Elektroniske defekter og punktdefekter er de som vil være relevante for dette kapittelet.

2.1.2 Kröger-Vink notasjon

Punktdefektene og de elektroniske defektene vil i det følgende beskrives med notasjonen utviklet av F. A. Kröger og H. J. Vink [6]. Disse notasjonene er nødvendige for å kunne beskrive defektens likevekter og dermed deres konsentrasjon under gitte betingelser. Med denne notasjonen beskrives punktdefekter på formen A_s^q , der A angir defektens kjemiske

innhold, s angir defektens plassering og q angir den effektive ladningen. For eksempel i et metalloksid, MO, betegnes metall- og oksidioner på sine respektive gitterplasser som M_M^x og O_O^x , mens metall- og oksygenvakanser betegnes som $v_M^{//}$ og v_O^{**} , altså med en effektiv ladning på henholdsvis -2 og +2. Elektroner beskrives som e' og elektronhull som h^\bullet . Konsentrasjonen av punktdefekter betegnes ved å bruke klammeparenteser rundt defektsymbolet, mens konsentrasjonene av elektroner og elektronhull betegnes ved henholdsvis n og p .

2.1.3 Dannelse av punktdefekter og elektroniske defekter

I dette avsnittet vil dannelsen av defekter og deres nomenklatur forklares via de mest fundamentale defektkjemiske konseptene for protonledning. Det vil bli tatt utgangspunkt i oksider da deres defektkjemi og mekanisme for inkorporering av protoner er vel kjent og forstått. I neste delkapittel vil tilsvarende mekanismer for fosfater omtales.

Ofte antas utgangspunktet for protonledning å være tilstedeværelsen av oksygenvakanser. Oksider som er i likevekt med omgivelsene kan generelt sies å være ikke-støkiometriske, og oksygenvakanser vil derfor i de fleste tilfeller være et resultat av utveksling av oksygen mellom metalloksidet og atmosfæren rundt. Disse vakansene dannes ved overføring av et oksygenatom på en normal posisjon i gitteret til gassform. Elektronene knyttet til vakansen kan eksiteres og fraktes bort fra den, hvilket vil si at elektronene delokaliseres. Oksygenvakansen opptrer derfor som en elektrondonor, og dannelsesreaksjonen er som følger:



Likevektskonstanten for denne reaksjonen uttrykkes som andre likevektskonstanter ved aktiviteten til speciene:

$$K_{v_O^{**}} = [v_O^{**}] n^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} [O_O^x]^{-1}$$

Dersom konsentrasjonene uttrykkes i form av molfraksjoner er $[O_O^x] = [M_M^x] = 1$ for et metalloksid.

Når metalloksidet eksponeres for en fuktig atmosfære kan protoner fra vann løses i strukturen. Protonene kalles ofte interstitielle protoner, H_i^\bullet , men det er riktigere å betrakte dem som innlemmet i oksidionenes elektronsky slik at de danner hydroksiddefekter på

oksygenplass, OH_O^\bullet . I ligning (2.2) beskrives dissosiativ adsorpsjon av vann, der en oksygenvakans konsumeres når protoner tas opp i strukturen:



Oksygenvakanser er eksempler på intrinsiske defekter. For å manipulere et materiales egenskaper, i vårt tilfelle konsentrasjonen av protoner, er det imidlertid vanlig å introdusere en ekstrinsisk defekt i form av et fremmed ion i den opprinnelige strukturen. Disse ionene kalles dopanter, og når deres ladning avviker fra metallionet det substituerer for, kalles det en aliovalent dopant. I protonledningsøymed ønsker man å substituere ioner i strukturen med en laverevalent dopant, som dermed får en effektiv negativ ladning. Denne typen doping kalles akseptordoping og kan beskrives med den generelle Kröger-Vink notasjonen Ml'_M . Årsaken til at akseptordoping vil være gunstig for protonkonsentrasjonen i materialet er simpelthen elektronøytralitetsprinsippet, som sier at summen av positive og negative ladninger må være lik null. Akseptordopantene vil derfor måtte kompenseres av en positiv defekt. I ligning (2.3) er akseptordoping illustrert med dannelsen av oksygenvakanser som kompenserende defekt:



Når man akseptordoper et materiale antar man som oftest at dopantens konsentrasjon er konstant. For at dette skal være en gyldig antagelse må den tilsatte dopantmengden være under løselighetsgrensen til dopanten i materialet, eller konsentrasjonen må være "frosset inne" ved de temperaturer og atmosfærebetingelser det gjøres målinger ved.

2.2 Defekter i $Ba_3La(PO_4)_3$

I det følgende vil defektstrukturen til $Ba_3La(PO_4)_3$ diskuteres og utledes. Ettersom det ikke er kjent hvilke defekter som forekommer i dette materialet, vil tilnærmingen være relativt bred. Samtidig vil visse prioriteringer nødvendigvis gjøres underveis slik at det styres klar av de minst realistiske scenarioene. Aller først vil en spesiell defektnotasjon for dette materialet omtales.

2.2.1 Defektnotasjon

I eulyttstrukturen er kationene tilfeldig fordelt over ekvivalente gitterposisjoner og det er derfor blitt foreslått [4] at gitterposisjonene til Ba^{2+} og La^{3+} kan representeres som den

gjennomsnittlige metallkationposisjonen $(3Ba + La) / 4$, med en gjennomsnittlig ladning på $9/4+$. Denne enheten kalles for enkelhets skyld M :

$$\left(\frac{3Ba + La}{4} \right)^{\frac{9}{4}+} = M \quad (2.4)$$

Ba^{2+} og La^{3+} på disse M -posisjonene blir da å betrakte som ladede defekter og den forenklete elektronøytralitetsbetingelsen for nominelt udopet $Ba_3La(PO_4)_3$ kan skrives som:

$$1/4 \left[Ba_M^{\frac{1}{4}/} \right] = 3/4 \left[La_M^{\frac{3}{4}\bullet} \right] \quad (2.5)$$

Denne notasjonen vil ikke benyttes videre i utledningen av defektstrukturen til materialet, da kationuordenen ikke influerer defektene ellers. Foreløpig er poenget kun å merke seg at metaller på metallplass kan betraktes som defekter i strukturen.

2.2.2 Støkiometriske defekter

Støkiometriske defekter inngår ikke i likevekter med den omgivende atmosfæren, og vil derfor ikke bli påvirket av speciets aktivitet i atmosfæren rundt. I et støkiometrisk oksid vil det være to defektstrukturer for punktdefekter som er relevante; Frenkel- og Schottky-uorden. Ved Frenkeluorden vil et kation gå inn på interstitiell plass samtidig som det dannes en kationvakans. Anion-Frenkel er også en teoretisk mulighet; her vil et oksidion okkupere en interstitiell posisjon og etterlate en oksygenvakans. I $Ba_3La(PO_4)_3$ vil disse defektene ta følgende form:

$$Ba_{Ba}^X = v_{Ba}^{//} + Ba_i^{\bullet\bullet} \quad (2.6)$$

$$La_{La}^X = v_{La}^{///} + La_i^{\bullet\bullet\bullet} \quad (2.7)$$

$$2(PO_4)_{PO_4}^X = (P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet} + O_i^{//} \quad (2.8)$$

De interstitielle kationene i $Ba_3La(PO_4)_3$ er imidlertid store og relativt høyt ladede, og siden oksygen er kovalent bundet internt i fosfattetraederet anses verken Frenkel- eller Anti-Frenkeluorden å ha noen videre relevans i $Ba_3La(PO_4)_3$. Ved Schottky-uorden dannes det nye gitterplasser ved en indre eller ytre overflate med påfølgende diffusjon av disse inn i krystallen til likevekt er oppnådd:

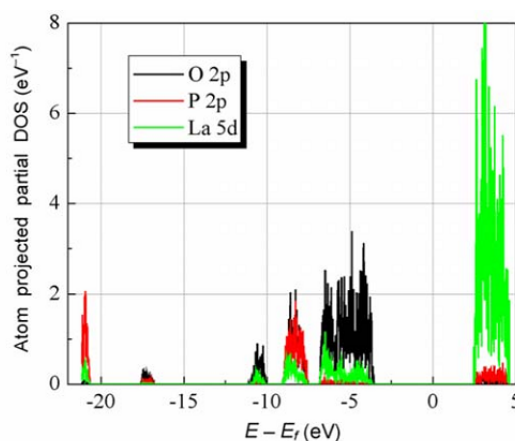
$$0 = 3v_{Ba}^{//} + v_{La}^{///} + 3v_{PO_4}^{\bullet\bullet\bullet} \quad (2.9)$$

Aktiveringsenergien forbundet med dannelsen av, og diffusjon av fosfatvakanser forventes imidlertid å være svært høy, og Shottky-uorden vurderes derfor heller ikke som relevant.

Den siste typen av støkiometriske defekter som vil nevnes er intrinsisk ionisering der elektroner eksiteres fra valensbåndet til ledningsbåndet og etterlater elektronhull:

$$0 = e' + h^{\bullet} \quad (2.10)$$

Båndgapet i LaPO_4 oppgis å ligge på mellom 6 og 7,8 eV [7]. Figur 2.1 viser tilstandstettheten (DOS) til LaPO_4 -matriksen. Ledningsbåndet utgjøres i hovedsak av $5d$ -orbitalene til lantan og de antibindende orbitalene til fosfatgruppene, mens valensbåndet dannes av $2p$ -orbitalene til oksygen. Elektronisk eksitasjon over båndgapet skjer mellom de bindende og antibindende energinivåene til fosfatgruppene, og derfor vil båndgapet til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ trolig være i samme størrelsesorden. Dette anses å være så stort at elektroniske defekter vil dannes i liten grad.



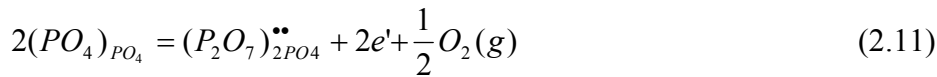
Figur 2.1: Tilstandstetthetsdiagram for LaPO_4 , hentet fra ref [7].

2.2.3 Ikke-støkiometriske defekter

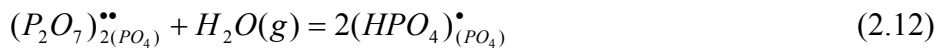
Oksygenunderskudd

Oksider er altså ofte – i varierende grad – understøkiometriske med hensyn på oksygen, noe fosfater også gjerne antas å være. Et materiale med oksygenunderskudd vil kunne domineres av punktdefektene interstitielle metallioner eller oksygenvakanser. Ettersom interstitielle metallioner allerede er blitt avskrevet som relevant defekt i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ (jmf. Frenkeluorden), antas det at resultatet av et oksygenunderskudd vil være oksygenvakanser. På grunn av de kovalente bindingene internt i fosfatanionet anses det imidlertid

som lite sannsynlig at en regulær oksygenvakans vil dannes i fosfater. Man ser i stedet for seg at det kan dannes pyrofosfatgrupper ved at to ortofosfatgrupper går sammen og deler et hjørne. Disse pyrofosfatgruppene er foreslått å eksistere i akseptordopet LaPO_4 i tørre atmosfærer [8]. Dannelse av pyrofosfatgrupper i et fosfat, og den ekvivalente ligningen til (2.1), kan skrives som følger:



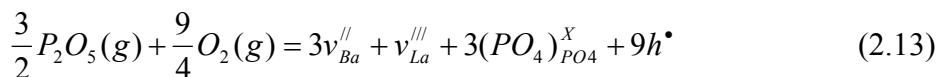
Pyrofosfatgruppene vil til dels omtales som oksygenvakanser i denne oppgaven. Under fuktige betingelser ser man for seg at en pyrofosfatgruppe tar opp vann og danner to hydrogenfosfatgrupper, den ekvivalente ligningen til (2.2):



Oksygenoverskudd

Intuitivt skulle man ikke tro at fosfater i utstrakt grad er understøkiometriske med hensyn på oksygen, nettopp fordi oksygen er kovalent bundet til fosfor. For et fosfat som er i likevekt med den omgivende atmosfæren vil den delvise oksidasjon av O^{2-} til O^{\bullet} , som uttrykkes som dannelsen av elektronhull, kunne tenkes å være en mer energetisk gunstig prosess enn å bryte en kovalent binding. Man kan i dette tilfellet si at materialet er overstøkiometrisk med hensyn på oksygen. Elektronhullene som dannes kan være lokaliserte på oksygenatomet eller eksiteres og delokaliseres i ledningsbåndet. De vil måtte kompenseres av en negativt ladet punktdefekt, som metallvakanser eller interstitielle oksidioner.

For oksider ser man ofte for seg at metallvakanser dannes i form av nye gitterposisjoner når oksygen tas opp fra den omgivende atmosfæren. Et fosfat vil i tillegg måtte ta opp fosfor, og en slik prosess kan tenkes å beskrives på følgende måte for $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$:

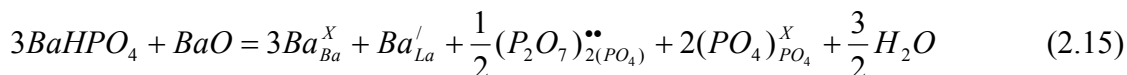


Imidlertid, siden aktiviteten av fosforpentoksid i atmosfæren er neglisjerbar anses det ikke som realistisk at denne prosessen finner sted. Alternativt kan man derfor se for seg at interstitielle oksidioner vil kunne kompensere elektronhullene:



2.2.4 Akseptordoping

$Ba_3La(PO_4)_3$ er blitt syntetisert med barium som akseptordopant der barium går inn på lantanplass og får en effektiv negativ ladning. Hvis materialet har oksygenunderstøkiometri vil akseptordopanten kompenseres av oksygenvakanser i tørre atmosfærer:



Dette er den effekten man vanligvis får av akseptordoping, selv i materialer med neglisjerbar understøkiometri av oksygen. Hvis materialet er overstøkiometrisk med hensyn på oksygen vil imidlertid dopanten kunne kompenseres ved at det dannes elektronhull eller forbrukes negative punktdefekter.

2.2.5 $p(O_2)$ -avhengighet for akseptordopet $Ba_3La(PO_4)_3$

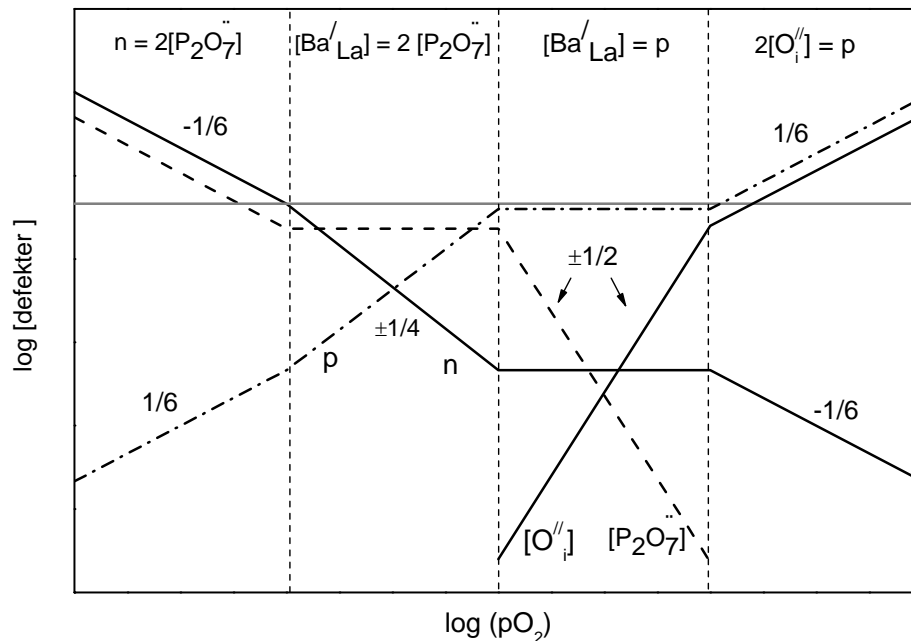
Med antagelsen om at $Ba_3La(PO_4)_3$ er akseptordopet og at materialet kan være både over- og understøkiometrisk med hensyn på oksygen – avhengig av oksygenpartialtrykket som omgir prøven – kan $p(O_2)$ -avhengigheten til $Ba_3La(PO_4)_3$ nå utledes. En slik gjennomgang vil resultere i et såkalt Brouwerdiagram. Et Brouwerdiagram fremstiller skjematisk hvordan defektkonsentrasjonene varierer med endring av eksempelvis oksygenpartialtrykk. Diagrammene viser ikke absolutte verdier, men er ment som en antydning. Det vil senere vises at ledningsevnen til et materiale er proporsjonal med konsentrasjonen av ladningsbærerne og deres mobilitet. Dersom temperaturen holdes konstant vil også mobiliteten være konstant. Enhver endring i ledningsevne som funksjon av vanndamp- eller oksygenpartialtrykk vil derfor reflektere endring i konsentrasjonen av de dominerende ladningsbærerne.

Utgangspunktet for å utlede $p(O_2)$ -avhengigheten er å skrive ned den totale elektronøytralitetsbetingelsen, og deretter å se for seg regimer med forenklete betingelser der ett og ett par av defekter dominerer elektronøytraliteten. Man kan da utlede både majoritetsdefektenes og minoritetsdefektenes $p(O_2)$ -avhengigheter innenfor hvert regime. Dette gjøres ved hjelp av uttrykkene for likevektskonstantene for de ulike likevektene. Den totale elektronøytralitetsbetingelsen for akseptordopet $Ba_3La(PO_4)_3$ blir:

$$2[(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}] + p = 2[O_i''] + [Ba_{La}'] + n \quad (2.16)$$

Utleddningen av materialets $p(O_2)$ -avhengighet, samt uttrykkene for de relevante likevektskonstantene, er å finne i Appendiks 1. Det resulterende Brouwerdiagrammet (Figur 2.2) får fire ulike regioner med hver sin forenklete elektronøytralitetsbetingelse. Akseptordopanten

har konstant konsentrasjon ved alle $p(\text{O}_2)$, og de to midterste regionene der dopanten dominerer elektronøytralitetsbetingelsen kalles ekstrinsiske regimer.



Figur 2.2: Konsentrasjon av ulike defekter som funksjon av $p(\text{O}_2)$ i akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$.

I et materiale som $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, der båndgapet er veldig stort, er det imidlertid lite tenkelig at man under eksperimentelle målebetingelser vil kunne finne seg i regioner av Brouwerdiagrammet der elektroniske defekter dominerer elektronøytraliteten. Dersom dette er en korrekt antagelse, vil man i en akseptordopet prøve nødvendigvis måtte finne seg i ”region 2”, det ekstrinsiske regimet der oksygenvakanser ladningskompenserer akseptordopanten.

2.2.6 $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengigheter for akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$

I det følgende vil det omtales to modeller for hvordan $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengigheten i en akseptordopet prøve kan tenkes å ta form.

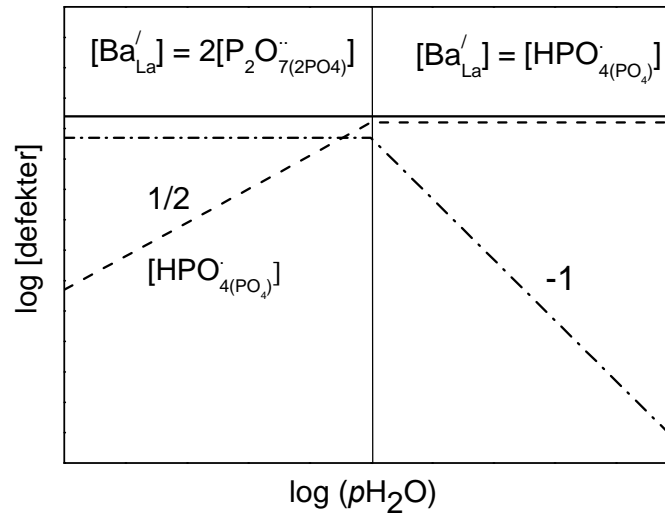
Modell 1

Dersom det antas at oksygenvakanser kompenserer akseptordopanten, og at protoner løses i materialet på måten beskrevet i ligning (2.6), kan $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengigheten til materialet utledes. Dette vil avdekke hvilke kvalitative endringer man får i defektkonsentrasjonene når

protoner inkluderes i elektronøytralitetsbetingelsen. Den forenklete elektronøytralitetsbetingelsen blir:

$$[(HPO_4)_{PO_4}^\bullet] + 2[(P_2O_7)_{2PO_4}^{\bullet\bullet}] = [Ba'_{La}] \quad (2.17)$$

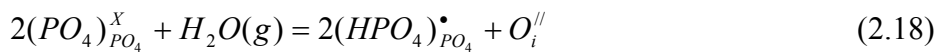
Konsentrasjonen av både protoner og oksygenvakanser er altså gitt av konsentrasjonen av akseptordopanten i henholdsvis fuktige og tørre atmosfærer. Brouwerdiagrammet er illustrert i Figur 2.3, og utledningen av dette er å finne i Appendiks 1. Elektroniske minoritetsdefekter er ikke inkludert i diagrammet. Det fremgår at protonledningsevnen vil være proporsjonal med $p(H_2O)^{1/2}$ når oksygenvakanser dominerer elektronøytralitetsbetingelsen.



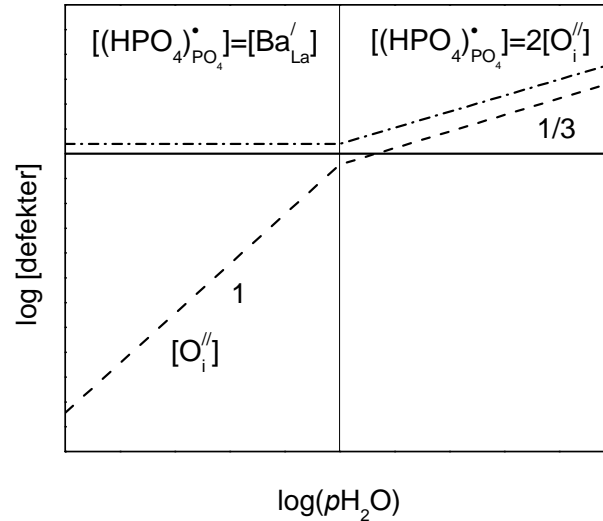
Figur 2.3: Konsentrasjon av ulike defekter som funksjon av $p(H_2O)$ for Modell 1.

Modell 2

Et annet scenario der materialet er akseptordopet og dominert av ionisk ledningsevne kan også tenkes: I pyrofosfatet TiP_2O_7 er det blitt foreslått at protoner kompenserer akseptordopanten ved lave $p(H_2O)$, mens ved høye $p(H_2O)$ løses vann i materialet som protoner og interstitielle oksidioner. Introduksjon av interstitielle oksidioner i dette materialet betraktes som at en pyrofosfatgruppe omdannes til to ortofosfatgrupper [9]. I prinsippet kan en slik prosess også foregå i $Ba_3La(PO_4)_3$, men her vil det interstitielle oksidionet trolig løses som et "vanlig" interstitielt ion:



Elektronøytralitetsbetingelsen blir nå $2[O_i^{//}] + [Ba_{La}'] = [HPO_4^\bullet]$, og utledningen av det resulterende Brouwerdiagrammet er gitt i Appendiks 1. I denne modellen vil protonlednings-
evnen være uavhengig av $p(H_2O)$ i tørre atmosfærer og bli proporsjonal med $p(H_2O)^{1/3}$ i fuktige atmosfærer.



Figur 2.4: Konsentrasjon av ulike defekter som funksjon av $p(H_2O)$ for Modell 2.

2.2.7 Defektkonsentrasjon som funksjon av temperaturen

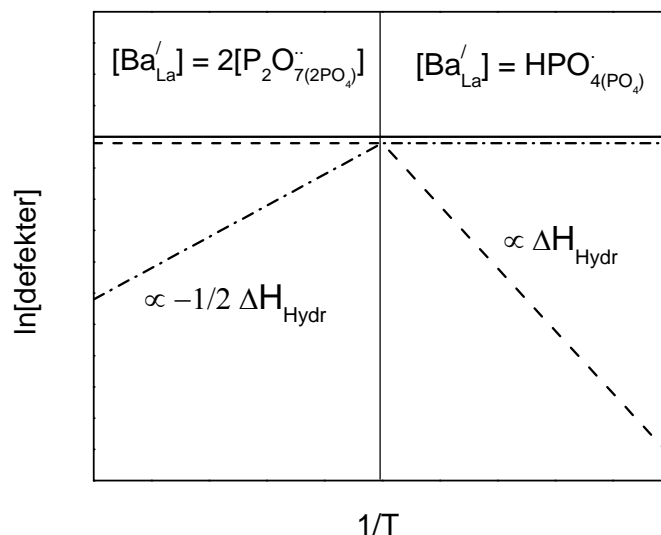
På samme måte som at likevektskonstantene for dannelsen av de ulike defektene har en avhengighet av gasspartialtrykket i den omgivende atmosfæren, har de også følgende velkjente temperaturavhengighet:

$$\ln K_f = \frac{\Delta S_f}{R} - \frac{\Delta H_f}{RT} \quad (2.19)$$

der K_f , ΔS_f og ΔH_f er henholdsvis likevektskonstanten, entropien og entalpien for dannelsesreaksjonen til defektene. Et plott av $\ln K_f$ som funksjon av $1/T$ (et van't Hoff plott), vil gi $\Delta S_f/R$ som skjæringspunkt og $-\Delta H_f/R$ som stigningstall.

På grunn av denne temperaturavhengigheten kan man – på samme måte som ved å endre $p(H_2O)$ og $p(O_2)$ – få en overgang fra en defektstruktur til en annen ved å endre temperaturen. Eksempelvis er inkorporeringen av protoner beskrevet i ligning (2.12) eksoterm, slik at likevekten forskyves mot venstre ved høye temperaturer. Et materiale som er understøkiometrisk med hensyn på oksygen vil derfor være dominert av protoner ved lave

temperaturer og oksygenvakanser ved høye temperaturer i en fuktig atmosfære. Denne situasjonen er beskrevet i Figur 2.5. Dette diagrammet viser konsentrasjonen av defektene og deres proporsjonalitet med hydratiseringsentalpien, ΔH_{Hydr} .



Figur 2.5: konsentrasjon av defekter som funksjon av $1/T$ for akseptordopet $Ba_3La(PO_4)_3$.

2.3 Elektrisk ledningsevne

I et elektrisk felt, E , vil ladede specier påvirkes av en kraft som er proporsjonal med feltet og speciets ladning. Denne kraften gir opphav til netto transport av ladede specier, og den resulterende strømtettheten i er gitt ved:

$$i_i = \sigma_i E \quad (2.20)$$

der σ_i er den spesifikke ledningsevnen til ladningsbærere av type i , og er gitt ved:

$$\sigma_i = z e c_i u_i \quad (2.21)$$

der $z_i e$ angir ladningen til speciet, c_i er konsentrasjonen av ladningsbæreren og u_i er ladningsbærerens mobilitet. Den spesifikke ledningsevnen er den inverse av resistiviteten, ρ .

Mobiliteten til ladningsbærere som beveger seg ved en aktivert hopp-prosess kan utledes fra diffusjonsteori. Denne sier at temperaturavhengigheten til selvdifusjonskoeffisienten er gitt

av konsentrasjonen og hoppefrekvensen. Hoppefrekvensen er proporsjonal med Boltzmanns distribusjonsfaktor $\exp(-\Delta H_{mob}/RT)$, der ΔH_{mob} er entalpiforandringen forbundet med bevegelsen av spciet fra likevektsposisjon til toppen av en potensialbarriere. Altså vil ladningsbærermobiliteten ha en Arrheniustype temperaturavhengighet:

$$u_i = \frac{u_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_{mob}}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Ettersom det som måles i denne oppgaven er ledningsevnen, σ_i , og ikke mobiliteten, vil det være mer nyttig å betrakte uttrykket for den spesifikke ledningsevnen. Ved å slå sammen uttrykkene for konsentrasjon og mobilitet får vi at:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) \quad (2.23)$$

Der σ_0 er den preekspontielle faktoren som inneholder blant annet entropien for dannelselse av ladningsbæreren, ΔS_f . Aktiviseringsenergien er i dette uttrykket en kombinasjon av dannelsesentalpien og mobilitetsentalpien til ladningsbæreren, henholdsvis ΔH_f og ΔH_{mob} :

$$\Delta E_a = \Delta H_{mob} + \Delta H_f \quad (2.24)$$

I et plott av $\ln(\sigma T)$ mot $1/T$ vil stigningstallet representere aktiviseringsenergien:

$$\ln(\sigma_i T) = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (2.25)$$

Hvis eksperimentene utføres under betingelser der konsentrasjonen av den dominerende defekten er konstant og uavhengig av temperatur, jmf. Figur 2.5, vil aktiviseringsenergien kun representere mobilitetsentalpien til ladningsbæreren.

2.4 Isotopeffekt

For protoner som transporteres med Grotthusmekanismen vil deres ledningsevne ha en Arrheniustype oppførsel. I dette tilfellet kan det påvises at ladningsbæreren faktisk er protoner ved å foreta en isotoputveksling og måle den elektriske responsen. Det unikt store forholdet mellom massene av isotopene til hydrogen gir opphav til sterke isotopeffekter ved å endre vibrasjonsfrekvensene for O-H-oscillatoren i gitteret, som igjen påvirker den preeksponentielle faktoren til mobiliteten, u_0 . Vibrasjonsfrekvensen til et species er gitt av:

$$\nu = \frac{\alpha}{a} \sqrt{\frac{\Delta H_{mob}}{M}} \quad (2.26)$$

Der α er en struktur- og mekanismeavhengig faktor, a er gitterparameteren og M er oscillatorens reduserte masse. Forholdet mellom de preeksponentielle for H og D er $\sqrt{2}$, og dette kalles den klassiske isotopeffekten da den er utledet fra klassisk statistisk mekanikk. I tillegg ser man ofte en såkalt semi-klassisk isotopeffekt, som en følge av kvantemekanikk, som også gir aktiveringsenergien, E_a , en isotopeffekt:

$$E_D - E_H = \frac{1}{2} h(\nu_H - \nu_D) \quad (2.27)$$

Aktiveringsenergien til deuteroner blir som en konsekvens av dette ofte høyere enn aktiveringsenergien til protoner, og forskjellen anses maksimalt å kunne bli $E_D - E_H \approx 0,055 \text{ eV}$ [10]. Dette resulterer i praksis til at forholdet mellom protonledningsevnen og deutronledningsevnen ofte overstiger $\sqrt{2}$, noe som er blitt observert i en rekke oksider og fosfater, se for eksempel ref. [10, 11].

2.5 Impedansspektroskopi

Impedansspektroskopi er en svært nyttig teknikk for å analysere de elektriske egenskapene til elektrokeramer som faste elektrolytter fordi man blir i stand til å tilskrive en temperatur- og partialtrykkavhengighet til resistive og kapasitive elementer i både bulk og korngrenser. I det følgende vil de grunnleggende prinsippene rundt impedans forklares, før teknikken impedansspektroskopi blir introdusert sammen med en modell for å tolke resultatene man oppnår med denne teknikken. Teorien i dette delkapittelet er hentet fra *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications* [12].

2.5.1 Vekselstrøm og Impedans

Spenningen, U , til en vekselstrøm – her sinusstrøm – varierer som funksjon av tid, t , vinkelfrekvensen, ω , og amplituden, U_0 :

$$U = U_0 \sin \omega t \quad (2.28)$$

Når spenningen påsettes en krets der enkelte av kretselementene har en kapasitans, det vil si at de fungerer som kondensatorer og dermed har evne til å lagre ladning, vil den resulterende strømmen, I , få en faseendring, θ :

$$I = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.29)$$

Forholdet mellom spenning og strøm er gitt av Ohms lov og kalles som kjent motstand. Impedans, med betegnelsen Z , er et utvidet uttrykk for motstand som omfatter forholdet mellom spenning og strøm i en vekselstrømkrets, i tillegg til fasevinkelen mellom disse. I impedansmålinger er det nyttig å betrakte strømmen som bestående av to komponenter: én som er i fase med spenningen, og en som er 90° ute av fase. Vi sier da at impedansen har en reell del kalt resistans (R), og en imaginær del kalt reaktans, (X), og disse er gitt av spenningen delt på strømkomponentene henholdsvis i og ute av fase. Impedansen representeres dermed som et komplekst tall, Z^* :

$$Z^* = R + jX \quad (2.30)$$

Den totale impedansen kan nå betraktes som en vektor i et koordinatsystem med den reelle delen (R) på x-aksen og den imaginære (X) på y-aksen, som illustrert i Figur 2.6. Resistansen representerer transport av ladningsbærere gjennom passive kretselementer der strømmen og spenningen er i fase, og denne er derfor frekvensuavhengig. Reaktansen henspiller på ladningstransport som i en ideell kondensator, der det ikke er noen varmeutvikling. Kondensatoren har som nevnt en evne til å lagre ladning, betegnet kapasitans, C , og denne øker proporsjonalt med frekvensen. En pålagt vekselspenning over kondensatoren vil gi en strøm som er faseforskjøvet 90° og motstanden gjennom kondensatoren vil være $R_c = 1/(\omega C)$. Impedansen til en motstand og en kondensator kobla i serie blir derfor:

$$Z^* = R + j(-1/(\omega C)) \quad (2.31)$$

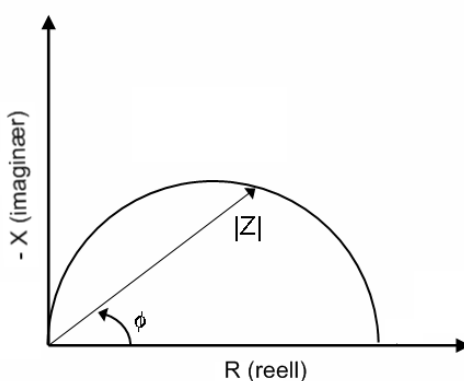
Hvis en motstand og en kondensator kobles i parallell kan deres elektriske respons enklere uttrykkes med den inverse av impedansen, admittans, Y^* , der den reelle delen er konduktans, G , og den imaginære delen suseptans, B :

$$1/Z^* = Y^* = G + jB = 1/R + j\omega C \quad (2.32)$$

2.5.2 Impedansspektroskopi

Impedansspektroskopi innebærer å måle impedansen til et materiale over en rekke ulike frekvenser; man sier man tar opp et impedanssveip. Et slikt sveip gir oss innsikt i koblingsforholdet mellom de ulike kretselementene og gjør oss dermed i stand til å modellere de eksperimentelle dataene ved å bruke en ekvivalent elektrisk krets. Med ekvivalent krets menes en kombinasjon av motstander, kondensatorer og eventuelt andre kretselementer som gir den samme impedansresponsen som prøven vår.

Både bulk og korngrenser kan typisk representeres som en parallellkobling av en motstand og en kondensator, ($R_i C_i$). Når et impedanssveip tas opp på en parallellkobling vil det resulterende plottet av $-X$ mot R bli en halvsirkel. Et plott av $-X$ mot R kalles et Nyquistdiagram, og er illustrert i Figur 2.6. I dette plottet øker vinkelfrekvensen mot origo. At plottet får form som en halvsirkel kan gis følgende kvalitative forklaring: Ved null frekvens, det vil si likestrøm, vil kondensatoren fungere som en ideell isolator, og impedansen til kretsen vil kun være gitt av motstanden, R . Ettersom frekvensen øker vil kondensatoren begynne å lede og dermed bidra til impedansen (den imaginære delen). På toppen av halvsirkelen er bidraget fra motstanden og kondensatoren like stort. Ved uendelig høy frekvens blir kondensatoren på sin side fullstendig ledende – det vil si at kretsen kortslutter – og vi befinner oss i origo.



Figur 2.6: Nyquistdiagram. Vinkelen angir faseforskyvningen og lengden på vektoren indikerer størrelsen på impedansen ved en gitt frekvens.

Korngrenser med høy motstand danner en ekstra parallellkobling (RC) i serie med bulk, og i et Nyquistdiagram kommer de ut som en ny halvsirkel ved lavere frekvens enn bulkhalvsirkelen. Ved enda lavere frekvenser observerer man gjerne også et bidrag til impedansen som stammer fra kontaktflaten mellom prøven og elektroden. Impedansen her skyldes enten delvis blokkerende fenomener hvis ladningsbærerne er ioner, eller – hvis ladningsbærerne er elektroner – kontaktimpedans som skyldes forskjeller i Ferminivå mellom keram og elektrode.

Siden kornene og korngrensene i et polykrystallinsk materiale vil ha ulik form og orientering i forhold til det pålagte elektriske feltet, vil deres individuelle kapasitanser og motstander også variere. Den totale impedansen som måles vil derfor reflektere at vi har en fordeling i disse parametrene, noe som resulterer i en nedtrykt halvsirkel i et Nyquist-plott. For å modellere en nedtrykt halvsirkel brukes et konstant-fase-element (CPE), med symbolet Q , og deres impedans er gitt av:

$$Z_Q = [Y(j\omega)^n]^{-1} \quad (2.33)$$

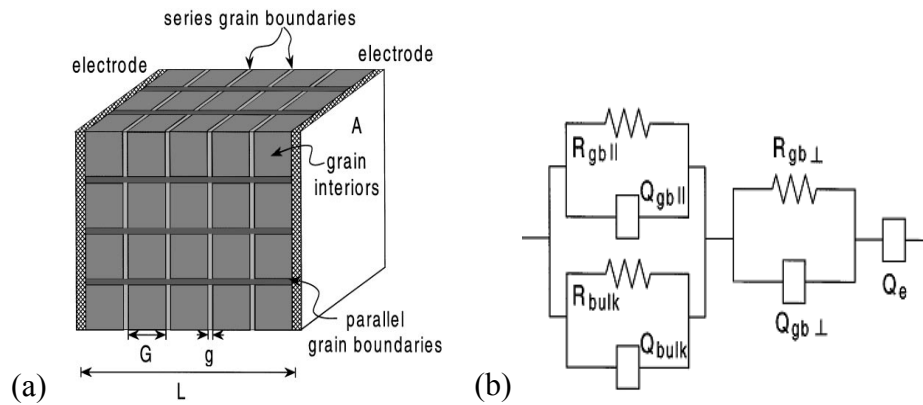
der n kan variere mellom -1 og 1. Merk at for $n = 0$ vil CPE representere en ideell motstand, mens for $n = 1$ representerer det en ideell kondensator. Kapasitansen til CPE i parallellkobling med en motstand kan beregnes på følgende måte:

$$C = Y^{(\frac{1}{n})} R^{(\frac{1}{n}-1)} \quad (2.34)$$

Frekvensen på toppen av hver enkelt halvsirkel kalles den karakteristiske vinkelfrekvensen, ω_0 , som er gitt av $1/(RC)$. Denne frekvensen har en temperaturavhengighet som nesten utelukkende kan tilskrives ledningsevnen, σ , og vil derfor øke når ledningsevnen øker. En konsekvens av dette er at når man måler ledningsevne som funksjon av temperatur ved konstant frekvens vil man kunne oppleve at målepunktet gradvis forflyttes fra korngrensehalvsirkelen til bulkhalvsirkelen når temperaturen avtar. I slike tilfeller vil impedansspektroskopi være avgjørende for å kunne tilskrive ledningsevnsens temperaturavhengige oppførsel den korrekte prosessen.

2.5.3 Mursteinsmodellen

Mursteinsmodellen gjør det mulig å bestemme den spesifikke ledningsevnen til bulk og korngrenser. I mursteinsmodellen betraktes et polykrystallinsk materiale som bestående av kubeformede korn adskilt av korngrenser. Korngrensene går derfor både parallelt med, og vinkelrett på, retningen til det påsatte elektriske feltet, og dette er illustrert i Figur 2.7 (a). G og g i figuren beskriver henholdsvis kornstørrelse og korngrensetykkelse mens L og A angir lengden til, og arealet av prøven. I denne modellen inngår både de parallelle korngrensene og bulk i den parallellkoblingen som representerer det høyfrekvente bidraget i et Nyquistdiagram. Dette er illustrert i Figur 2.7 (b).



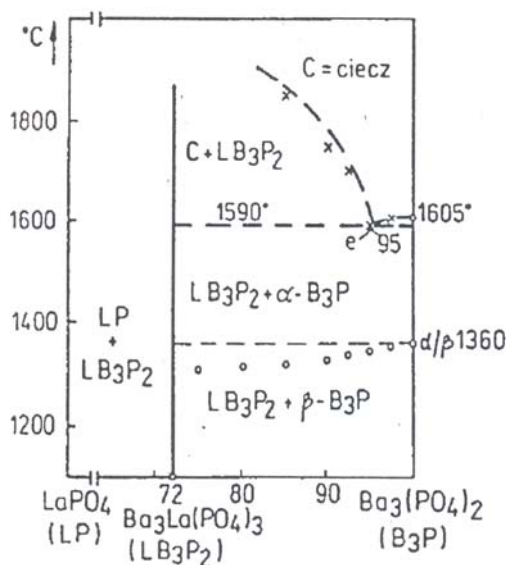
Figur 2.7: En polykrystallinsk prøve med elektroder, presentert med mursteinsmodellen (a), ekvivalentkrets for en polykrystallinsk prøve når mursteinsmodellen antas (b). Figurene er hentet fra ref. [13].

Hvis vi antar at den spesifikke ledningsevnen i bulk er større enn den i korngrensene, $\sigma_{\text{bulk}} > \sigma_{\text{kg}}$, og at $g \ll G$, kan det vises at $\sigma_1 = \sigma_{\text{bulk}}$. Det vil si at ledningsevnen assosiert med den første halvsirkelen i Nyquistdiagrammet kan tilskrives bulk under disse forutsetningene. I dette tilfellet vil ladningstransporten hovedsakelig foregå i bulk, bortsett fra når ladningsbærerne må krysse de serielle korngrensene med høy motstand. Dette vil resultere i at man – så sant det er rundt to størrelsesordener i forskjell på tidskonstantene til de to halvsirklene – alltid vil observere to halvsirkler, og den ved lavest frekvens vil korrespondere til responsen til korngrensene.

Hvis derimot den spesifikke ledningsevnen til korngrensene er større enn den til bulk, $\sigma_{\text{bulk}} < \sigma_{\text{kg}}$, vil man bare se én halvsirkel. R_1 kan da enten tilskrives bulk, de parallelle korngrensene, eller en kombinasjon av disse. For at ladningstransporten skal foregå langs de parallelle korngrensene må i realiteten ledningsevnen i disse være vesentlig mye høyere enn i bulk, siden geometrien favoriserer bulk. Svært små korn og/eller tykke korngrenser vil imidlertid også øke sannsynligheten for at ladningstransport foregår langs de parallelle korngrensene. Det kan vises at i de tilfellene der $\sigma_{\text{kg}}/\sigma_{\text{bulk}} \gg \frac{1}{2} G/g$, vil ladningstransporten hovedsakelig foregå langs parallelle korngrenser, og dermed vil $R_{\text{kg} \parallel}$ bestemme R_1 . I alle tilfeller vil kapasitansen, C_1 , være gitt av kapasitansen til bulk.

3. Litteratur

$\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ er et medlem i gruppen av fosfater som i de senere år har vært gjenstand for økende oppmerksomhet som potensielle høytemperatur protonledere. Forbindelsen er et dobbeltfosfat som er isostrukturelt med mineralet eulytitt, og som det fremgår i Figur 3.1 er det å finne i fasesystemet $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ - LaPO_4 .



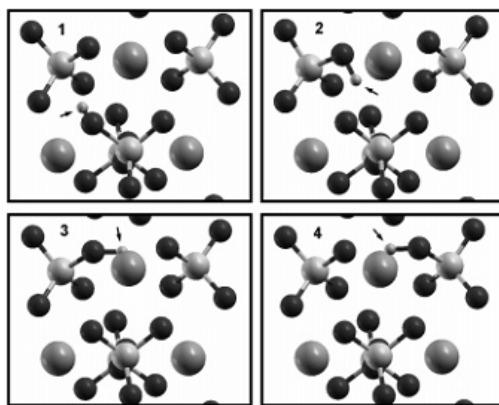
Figur 3.1 Fasediagrammet til det binære systemet LaPO_4 – $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Figuren er hentet fra Znamierowska et al. [14]

Dette kapittelet vil først ta for seg protonledningsmekanismer i fosfater. Derneft vil krystallstrukturen til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ beskrives, før studier av protonledningsevnen i dette materialet, samt i andre materialer med eulytittstruktur vil omtales. Videre vil studier av protonledningsevne i $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ og LaPO_4 gjennomgås, i tillegg til at det vil refereres til en rekke studier på fosfater av sjeldne jordarter, RePO_4 og ReP_3O_9 . Til slutt vil studier av segregerte sekundærfaser i LaPO_4 presenteres, og deres konsekvenser for protonledningsevnen.

3.1 Protonledningsmekanisme i fosfater

Protoner i høytemperatur protonledere transporteres via Grotthusmekanismen der protonene hopper fra ett oksidion til neste. Etter hvert hopp roterer protonet slik at det reorienteres i elektronskyen til oksidionene, og blir dermed klar til neste hopp [15]. I fosfater finner man atskilte tetraedra, og protonoverføring mellom ulike fosfatgrupper er derfor nødvendig for

kontinuerlig protonledningsevne. Yu og Jonghe [16] har studert ulike protonoverføringsmekanismer i LaPO_4 ved hjelp av DFT og NEB, og sammenlignet energibarrierene forbundet med disse. Den laveste energibarrieren ble funnet for nettopp protonoverføring mellom ulike fosfatgrupper (intertetraedrisk overføring), og energibarrieren for en prosess der protonet overføres fra en fosfatgruppe til en annen *via* en tredje (se Figur 3.2) ble beregnet til 0,8 eV. De fant at protonrotasjon rundt et oksidion ikke bidrar direkte til protonoverføringen, men at det kan tilrettelegge for andre overføringsprosesser. Intratetraedrisk protonoverføring – det vil si direkte overføring fra et oksidion til et annet internt i et fosfattetraeder – fant de hadde en høy energibarriere og at det var lite trolig at denne prosessen ville finne sted. Selv om disse beregningene ble gjort på LaPO_4 , vil den samme protonoverføringsmekanismen kunne forventes å finne sted i også andre fosfater med atskilte tetraedre.



Figur 3.2: Intertetraedrisk protonoverføring i LaPO_4 . Figuren er hentet fra Yu og Jonghe [16].

Protonledning i fosfater har tidligere blitt koblet til ”padleåremekanismen” i sulfater, der åpne strukturer med høy symmetri og stor rotasjonell frihet for sulfatgruppene sørger for svært høy kationledningsevne. En del av disse strukturene viser også høy protonledningsevne. På bakgrunn av dette spekuleres det i om protonledningsevnen i fosfater kan maksimeres ved å søke systemer med store kationer eller anioner med begrenset mobilitet, i tillegg til at strukturen bør være åpen slik at den rotasjonelle friheten til fosfatgruppene øker, og dermed altså fleksibiliteten i oksyngitteret [17].

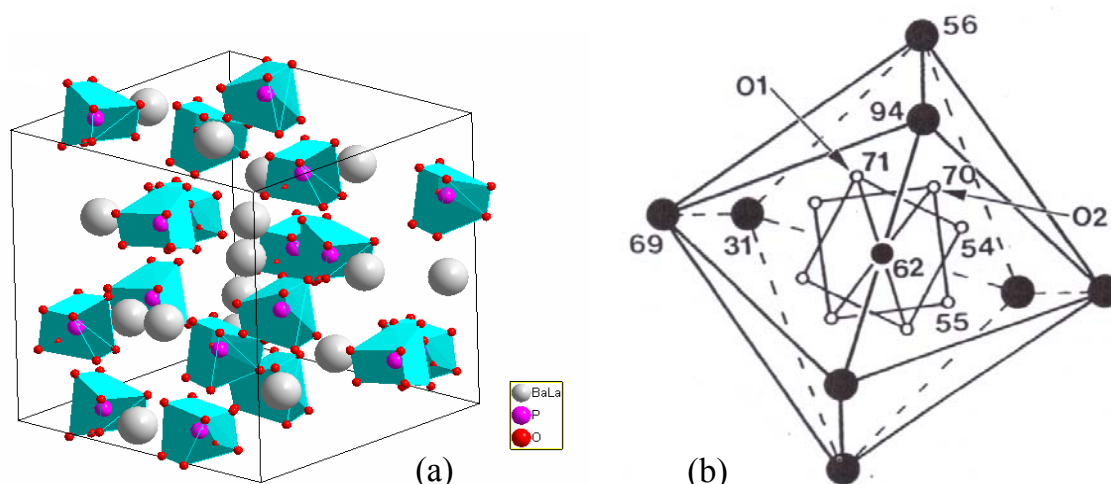
3.2 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$

3.2.1 Struktur

$\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ har en kubisk romsentrert struktur, lik mineralet Eulytitt, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$, med romgruppe $I -4 3 d$. Denne strukturen kan betraktes som pakking av flatedelende Bi_8 -polyeder sentrert av kvasiregulære SiO_4 -tetraeder. Oksidionene er 3-koordinert ($2\text{Bi} + \text{Si}$) mens vismut har en fordreid oktaedrisk koordinasjon [18].

Barbier [18, 19] viste at en rekke dobbeltfosfater av typen $\text{A}_3\text{B}(\text{PO}_4)_3$ [$\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$] har en betydelig rotasjonell uorden i oksyngengitteret sammenlignet med eulytitt. Han mente dette trolig stammer fra bindingskravene til de forskjellige metallatomene og de ulike bindingslengdene mellom metall og oksygen, og konkluderer med at rotasjonen av tetraederet vil forekomme i alle kjente eulytittstrukturer med unntak av $\text{Bi}_4(\text{XO}_4)_3$, der $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$. Dette vil også lede til at de fleste eulytittfaser kun vil være termodynamisk stabile ved høye temperaturer, hvilket er tilfelle for $\text{Ca}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Re}$). Årsaken til at eulytitt er stabilt også ved lavere temperaturer tilskrives tilstedeværelsen av uparrede elektronpar på Bi^{3+} , og han mener at store atomer som barium ser ut til å ha den samme stabiliserende effekten på strukturen.

I $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ fant Barbier [18] at oksidionene er fordelt over tre delvis okkuperte oksygenposisjoner. Den strukturelle uordenen korresponderer med en vibrerende rotasjon av PO_4 -tetraedene rundt deres firefoldige akse slik at oksidionene beveger seg mot sentrene av M_3P -tetraederne og dermed går fra å være 3-koordinerte (i $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$) til å bli 4-koordinerte. Dette resulterer samtidig i at koordinasjonstallet til metallatomene øker fra 6 ($3+3$) til 9 ($3+3+3$). Celleparameteren ble funnet å være 10,5241(5) Å. I Figur 3.3 er strukturen til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ skjematisk illustrert.



Figur 3.3: Strukturen til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$: enhetscelle illustrert i Diamond (a), og en skjematisk modell av bindingsforhold og geometri (b), hentet fra Barbier [18]. Store, middels og små sirkler representerer henholdsvis metall-, fosfor- og oksygenatomer. Atomposisjonene er gitt i $a/100$ -enheter. I begge figurene kan det observeres at oksygenatomene er delt mellom to posisjoner hvilket gir opphav til rotasjonell uorden av fosfattetraedrene.

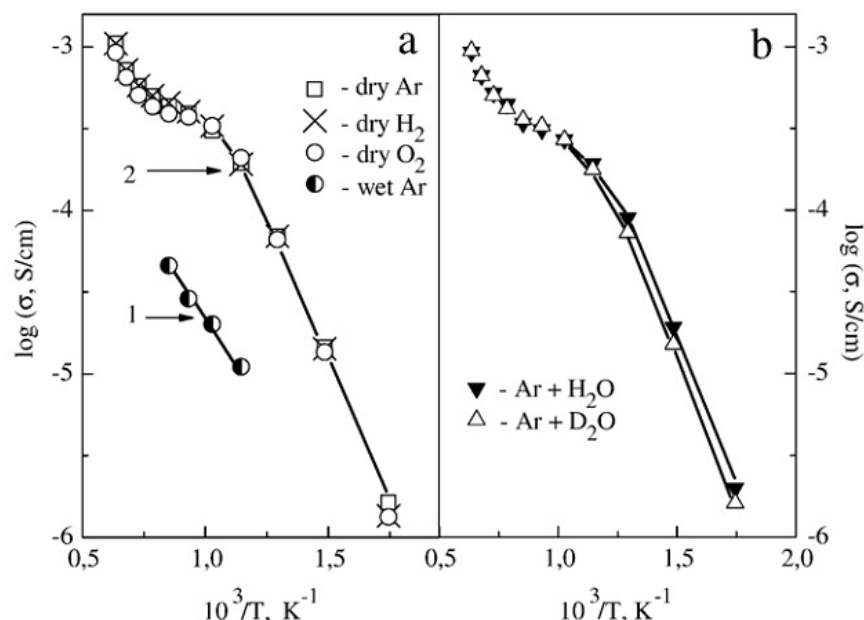
3.2.2 Ledningsevne

Sharova et al. [4] har undersøkt akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ som en potensiell høytemperatur protonleder. Inspirasjonen til å gjøre denne studien var tidligere funn av at $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ og $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ dannes ved høye temperaturer i LaPO_4 når løseligheten av akseptordopanten overskrides [20, 21], og at denne fasen således er termisk stabil.

Ledningsevnen ble undersøkt ved en konstant frekvens på 10 kHz som funksjon av temperatur under ulike $p(\text{O}_2)$ og $p(\text{H}_2\text{O})$, i tillegg til at isotoputveksling ble foretatt (se Figur 3.4). Ledningsevnen viste minimal avhengighet av $p(\text{O}_2)$ og $p(\text{H}_2\text{O})$, men ved isotoputveksling i argongass påviste forfatterne protonledning opp til 600 °C. Det ble funnet en aktiveringsenergi på 77 kJ/mol som ble antatt å reflektere mobiliteten til protoner. Ut i fra Figur 3.4 ser det ut til at den eneste fuktige gassen det ble målt i var argon, og materialets $p(\text{O}_2)$ -avhengighet i fuktig atmosfære er derfor ikke kjent.

Sharova et al. [4] foreslår at s-formen på ledningsevnekurven markert med tallet "2" i Figur 3.4 reflekterer en overgang fra bulkledningsevne (antakeligvis dominert av protoner) ved lave temperaturer, til en ledningsevne dominert av korngrenser ved høye temperaturer. Dette begrunner de med en observasjon av at den geometriske kapasitansen øker fra en størrelsesorden typisk for bulk ved lave temperaturer, til en verdi typisk for korngrenser ved høye temperaturer. Imidlertid fremgår det at impedansspektroskopiske målinger ikke ble foretatt i denne studien, og det er derfor ikke kjent nøyaktig hvordan denne overgangen fra

bulk til korngrenser foregår, ei heller hvordan den spesifikke ledningsevnen til bulk og korngrenser endres som funksjon av temperatur.



Figur 3.4: Ledningsevne i $\text{Ba}_3\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ som funksjon av temperatur i ulike atmosfærer: H_2O - og D_2O -fuktet Ar, og tørr Ar, O_2 og H_2 . kurvene markert "1" viser ledningsevnen før lang tids varmebehandling i fuktig atmosfære. Figuren er hentet fra Sharova et al. [4].

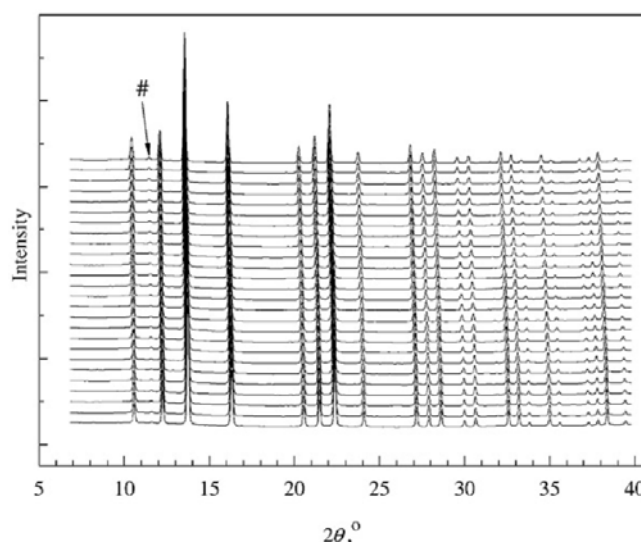
Videre rapporterer Sharova et al. at den relativt høye ledningsevnen i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ først ble oppnådd etter tre dagers varmebehandling ved 1300°C i fuktig argon. Før denne varmebehandlingen var ledningsevnen lav og ustabil, illustrert av kurven markert med tallet "1" i Figur 3.4. På bakgrunn av disse observasjonene foreslås ulike mulige prosesser og defektsituasjoner i materialet som skal forklare nødvendigheten av disse betingelsene for å oppnå likevekt.

Den første defektstrukturen som vurderes er den samme som ble omtalt i kapittel 2.2, der pyrofosfatgrupper og protoner ladningskompenserer akseptordopanten. Forfatterne hevder imidlertid at fosfattetraedrene i denne krystallstrukturen ligger så langt fra hverandre at det vil være ugunstig for dem å danne pyrofosfatgrupper, og det vurderes derfor som like sannsynlig at "normale" oksygenvakanser vil kunne dannes som ladningskompensasjon for akseptorene. De mener begge scenarier vil forklare behovet for lang tids varmebehandling for å få løst akseptordopanten og dannet de kompenserende defektene. De mener det også vil forklare ledningsevnenens observerte uavhengighet av $p(\text{H}_2\text{O})$ da eventuelle pyrofosfatgrupper eller oksygenvakanser begge vil være ustabile i denne strukturen, og hydratiseringsreaksjonen derfor vil bli svært eksoterm. Dette kan resultere i at materialet

forblir hydratisert selv ved tørre betingelser. Det spekuleres også i om det kan være diffusjonen av oksidioner som er treg; oksiddiffusjon er nødvendig både for hydratisering, dehydratisering og for å lage oksygenunderskudd ved akseptordoping.

En annen mulig defektstruktur som foreslås er hydratiserte fosfatvakanser. Hvis fosfor fordamper som P_2O_5 og danner fosfatvakanser, kan disse kompenseres av fire hydroksidgrupper. Dette vil gi defekten én effektiv negativ ladning, $[4(OH)]_{PO_4}^-$, og dermed vil den kunne fungere som akseptordopant.

Celleparameteren for 2 mol% Sr-dopet $Ba_3La(PO_4)_3$ ble, ved hjelp av Le Bail-tilpasning, funnet å være $a = 10,543(8) \text{ \AA}$ ved 22°C og $a = 10,692(1) \text{ \AA}$ ved 900°C . Etter ledningsevнемålinger ble det påvist en sekundærfase av $Ba_2P_2O_7$ med synkrotron-XRD, og det utelukkes ikke at denne fasen var til stede også før måling, men at konsentrasjonen i så fall var under deteksjonsgrensen til diffraktometeret (Siemens D-5000).



Figur 3.5: In-situ XRD-data for $Ba_3La_{0.98}Sr_{0.02}(PO_4)_3$ ved $22 - 900^\circ\text{C}$. # - $Ba_2P_2O_7$. Figuren er hentet fra Sharova et al. [4].

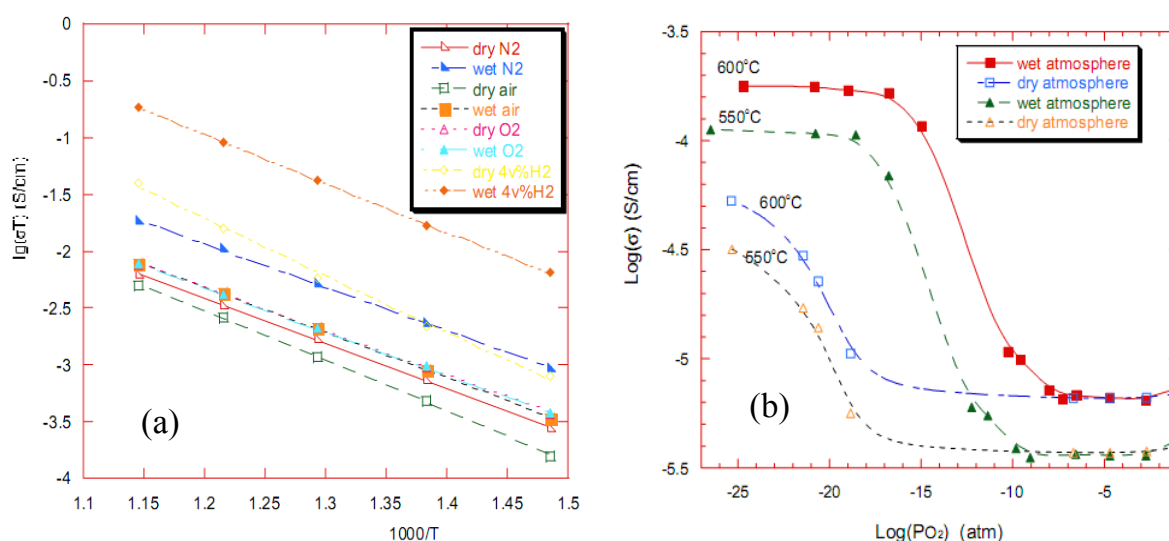
3.3 Ledningsevne i andre materialer med eulytittstruktur

3.3.1 $Ba_3Ce(PO_4)_3$

Zhang et al. [22] har undersøkt protonledningsevnen til nominelt udopet $Ba_3Ce(PO_4)_3$. Det ble gjort AC-ledningsevнемålinger ved konstant og varierende frekvens, i tillegg til transporttallmålinger. Resultatene fra impedansspektroskopi ble tolket dit hen at materialet viste tegn til å dekomponere i hydrogen, men ettersom XRD-analyse i etterkant ikke

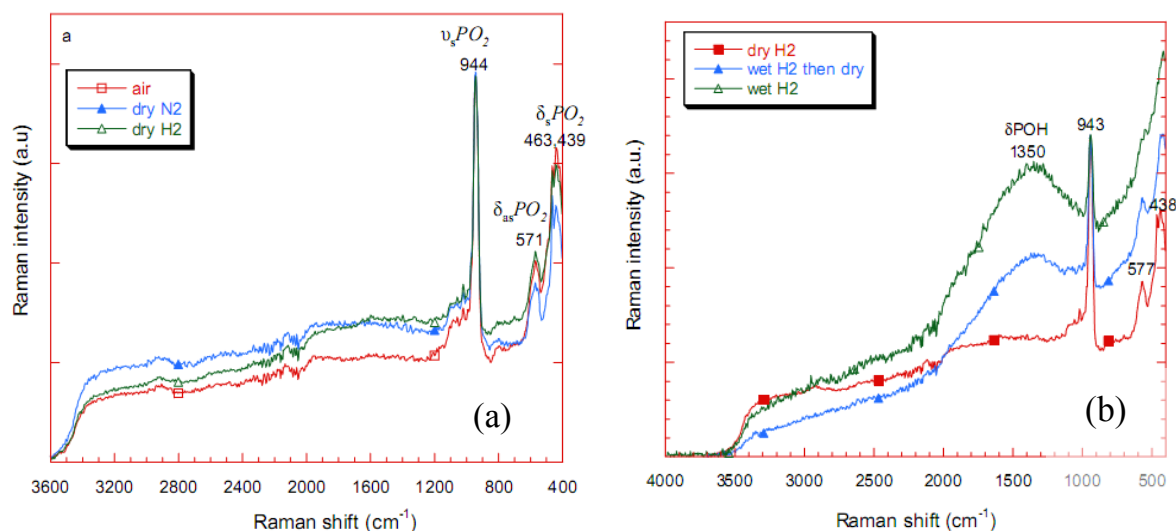
bekreftet dette, ble det konkludert med at materialet var stabilt i reduserende atmosfærer i det undersøkte temperaturintervallet.

Ledningsevнемålinger ble gjort i temperaturintervallet 300-600 °C i oksiderende, inerte og reduserende atmosfærer. Figur 3.6 viser ledningsevnen (σT) som funksjon av invers temperatur (a) og ledningsevnen som funksjon av $p(\text{O}_2)$ (b) i ulike atmosfærer. I oksiderende og inert atmosfære er ledningsevnen lav og viser minimal $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet. Ved avtagende $p(\text{O}_2)$ øker ledningsevnen og får i tillegg en betydelig $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet. Disse observasjonene av ledningsevnen som funksjon av $1/T$ og $p(\text{O}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$, samt transporttallmålinger gjort ved 500-600 °C, får forfatterne til å konkludere med at $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ er en blandet ionisk og elektronisk leder med dominerende protonledningsevne. De foreslår også at det vil være interessant å forsøke å akseptordope materialet for å øke protonledningsevnen ytterligere. Dette vil imidlertid kunne lede til at Ce^{3+} delvis oksideres til Ce^{4+} , hvilket er tilfellet for akseptordopet CePO_4 der ledningsevnen domineres av elektronhull ved oksiderende betingelser [23, 24].



Figur 3.6: Totalledningsevne (σT) i $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ som funksjon av invers temperatur i ulike atmosfærer (a) og totalledningsevne som funksjon av $p(\text{O}_2)$ ved ulike $p(\text{H}_2\text{O})$ (b). Figurene er hentet fra Zhang et al. [22] og [25].

Senere studier [25] av $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ med Raman spektroskopi har vist at konsentrasjonen av pyrofosfationer i tørre atmosfærer (Figur 3.7 (a)) øker ved reduserende partialtrykk av oksygen. Dette manifesteres i Ramanshiftene ved 1057 og 1020 cm^{-1} . I reduserende atmosfærer indikerer intensiteten til det brede båndet som tilsvarer POH-vibrasjonen at konsentrasjonen av protoner øker med økende $p(\text{H}_2\text{O})$ (Figur 3.7 (b)).



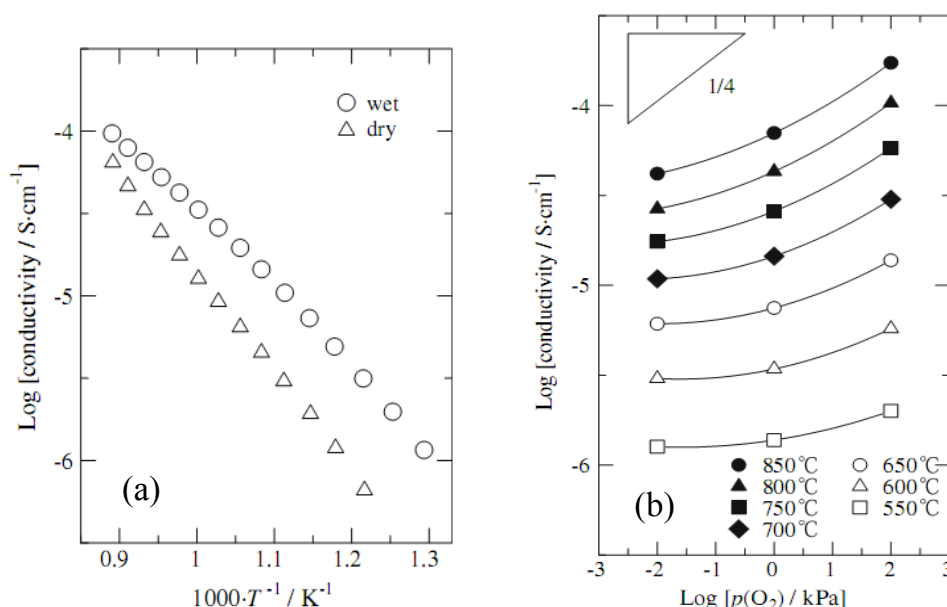
Figur 3.7: Ramanspektre tatt opp ved ulike atmosfærebetingelser. Figurene er hentet fra Zhang et al. [25].

På bakgrunn av disse målingene foreslår Zhang et al. en defektstruktur der elektroner ladningskompenseres av oksygenvakanser, i form av pyrofosfatgrupper, og protoner. Oksygenunderstökiometrien i materialet hevder de må stamme fra syntesebetingelsene, uten å utdype dette ytterligere.

3.3.2 $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$

Kitamura et.al [26] studerte i 2006 de elektriske egenskapene til strontiumdopet eulytitt, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. Materialet dekomponerte under reduserende ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$)-betingelser, og målinger ble derfor kun gjort i oksiderende og inerte atmosfærer ved å bruke Ar/O_2 -blandinger. I fuktig atmosfære ble ledningsevnen vist å være dominert av protoner ved lave temperaturer og lave $p(\text{O}_2)$. Ettersom temperaturen og/eller $p(\text{O}_2)$ økte, begynte materialet å vise p-type ledningsevne i tillegg til den protoniske, hvilket er vist i Figur 3.8.

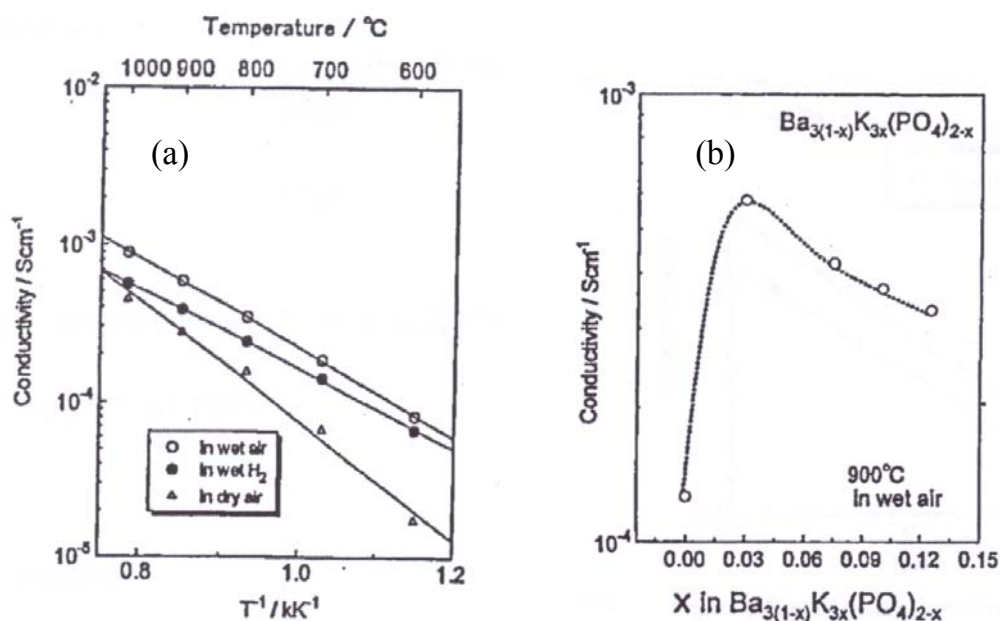
Kitamura et al. foreslår at den samme defektkjemiske modellen som omtalt i kapittel 2.2.6 kan benyttes for å forklare ledningsevnetrenden observert for $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. Protoner ble funnet å konsentrasjonsmessig være minoritetsdefekt ved alle temperaturer, da ledningsevnen var proporsjonal med $p(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$. Ved høyere temperaturer domineres ledningsevnen av en minoritetskonsentrasjon av elektronhull, hvilket svarer til en ledningsevne proporsjonal med $p(\text{O}_2)^{1/4}$, som illustrert i Figur 3.8 (b). Forfatterne foreslår at oksygenvakansene i eulytitt kan eksistere i form av $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ fra kondensasjon av to SiO_4^{4-} -grupper, analogt med dannelsen av pyrofosfatgrupper i fosfater.



Figur 3.8: Totalledningsevne i $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ som funksjon av temperatur i tørr og fuktig atmosfære (a) og som funksjon av $p(\text{O}_2)$ (b). Figurene er hentet fra Kitamura et al. [26].

3.4 Ledningsevne i $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

Iwahara et.al [27] undersøkte i 1998 de protonledende egenskapene til $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ med ulike nivåer av akseptordoping [$\text{Ba}_{3(1-x)}\text{K}_x(\text{PO}_4)_2$] og påviste protonledningsevne med et maksimum for 3 mol% K-doping (Figur 3.9 (b)). Ved et dopantnivå på over 5 mol% ble det observert en sekundærfase av BaKPO_4 . Figur 3.9 (a) viser ledningsevnen som funksjon av invers temperatur for $\text{Ba}_{3(1-0,03)}\text{K}_{0,03}(\text{PO}_4)_2$ ved ulike $p(\text{O}_2)$ og $p(\text{H}_2\text{O})$. Ledningsevnen viser en $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet som avtar med økende temperatur, og en $p(\text{O}_2)$ -avhengighet som øker med økende temperatur. Disse resultatene forklares med at totalledningsevnen er protonisk med et bidrag av elektronhull. Ved økende temperatur reduseres det protoniske bidraget til ledningsevnen, mens det elektroniske bidraget øker. Ledningsevnetrendene i nominelt udopet $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ble funnet å være de samme som for akseptordopede prøver, men med en lavere totalledningsevne.

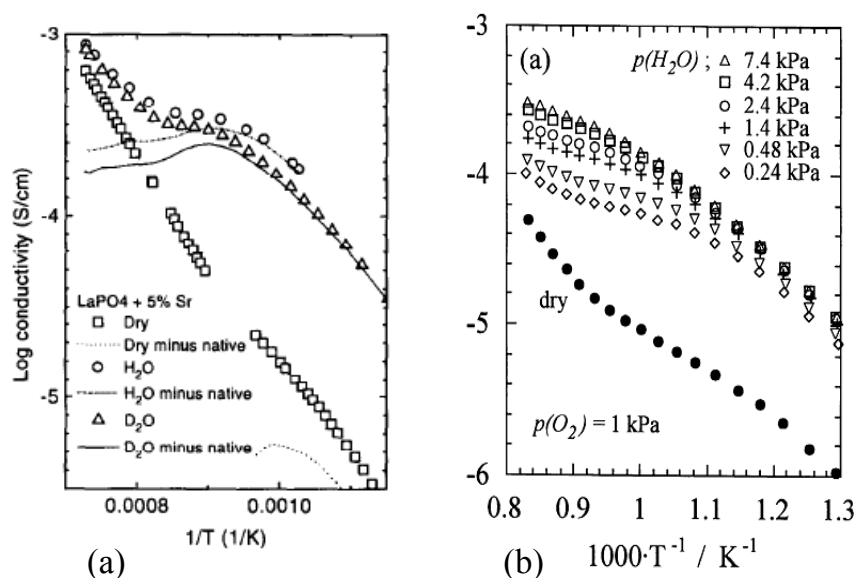


Figur 3.9: Totalledningsevne i akseptordopet $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ som funksjon av invers temperatur (a) og som funksjon av akseptordopantkonsentrasjon (b). Figurene er hentet fra Iwahara et al. [27].

3.5 RePO_4 og ReP_3O_9

3.5.1 Ledningsevne

Inspirert av stabiliteten til LaPO_4 og antagelsen om at de store lantanionene er gunstige for protonmobiliteten, begynte Norby og Christiansen å studere protonledning i LaPO_4 akseptordopet med 5 mol% Sr og Ca i 1995 [28]. De fant at den elektriske ledningsevnen i fuktig luft var dominert av protoner opp til omtrent 900 °C, og at en intrinsisk defekt begynte å dominere ledningsevnen over denne temperaturen. De foreslo at dette bidraget var oksygenvakanser, noe som senere har vist seg å trolig være pyrofosfatgrupper [8]. Senere studier av LaPO_4 av Amezawa et al. [8, 20] med ulike nivåer av strontiumdoping viser en protonledningsevne som er i samme størrelsesorden som den Norby og Christiansen fant, men som det fremgår av Figur 3.10, ser det ut til at materialet forblir hydratisert til en noe høyere temperatur i Amezawas studier. Vanddampavhengighetene (Figur 3.10 (b)) viser at, bortsett fra i den tørreste atmosfæren, er ledningsevnen under 700 °C nesten uavhengig av $p(\text{H}_2\text{O})$. Det ble også rapportert at ledningsevnen viste bidrag fra elektronhull ved høye temperaturer i tørre atmosfærer [8].



Figur 3.10: Totalledningsevne i 5 mol% Sr-dopet LaPO₄ som funksjon av temperatur ved ulike $p(\text{H}_2\text{O})$. Figurene er hentet fra Norby og Christensen [28] (a) og Amezawa et al. [8] (b).

Disse ledningsevnetrendene i strontiumdopet LaPO₄ støttes av flere studier [29, 30], og de forklares med den omtalte defektkjemiske modellen: Pyrofosfatgrupper kompenserer akseptordopanten i tørre atmosfærer, mens protoner inkorporeres under fuktige atmosfærer. Ved lavere temperaturer kan den observerte utflatningen av vanndampavhengighetene trolig forklares med en overgang fra en defektsituasjon der pyrofosfatgrupper kompenserer akseptordopanten til protoner tar over som den dominerende positive defekten. Når det gjelder hydratiseringsentalpien til akseptordopet LaPO₄, rapporterer litteraturen svært ulike verdier. Norby og Christensen anslo at den var -200 kJ/mol, mens Gallini et al. [31] beregnet at den var -83 kJ/mol.

Kitamura et al. gjorde undersøkelser av udopede og 1 mol% Sr-dopede ortofosfater av også andre sjeldne jordarter ($Re = \text{Pr, Nd og Sm}$) under både oksiderende [32] og reduserende [33] betingelser, og det ble funnet at de akseptordopede forbindelsene viste de samme ledningsevnetrendene som strontiumdopet LaPO₄. CePO₄ ble på sin side funnet å være dominert av p-type ledningsevne under fuktige oksiderende betingelser, noe som tilskrives den delvise oksidasjon av Ce³⁺ til Ce⁴⁺ ved strontiumdoping, det vil si at den forenklete elektronøytralitetsbetingelsen ble $[Sr_{Ce}'] = [Ce_{Ce}^{\bullet}]$ [24].

Alle de hittil nevnte ortofosfatene av sjeldne jordarter eksisterer i en monoklin krystallstruktur (som mineralet monazitt), mens de mindre metallene (Sc, Y, Tb - Lu) er å finne i en tetragonal struktur med høyere symmetri. Amezawa et al. [11] undersøkte ledningsevnen til kalsiumdopet YPO₄ og fant lignende ledningsevnetrender som den monokline formen, bortsett fra at ledningsevnen var dominert av protoner også i tørre

atmosfærer og helt opp til 1000 °C. Dette kan tolkes dit hen at hydratiseringsentalpien trolig er mer negativ for YPO_4 enn for sine motparter med monoklin struktur.

Tilsvarende som ortofosfatene, eksisterer metafosfater av de sjeldne jordartene, ReP_3O_9 , i to krystallstrukturer. De store kationene – som La – krystalliserer i en ortorombisk struktur, mens de mindre sjeldne jordartene som Y og Eu-Yb er å finne i en monoklin krystallstruktur. Begge disse strukturene består av kjeder av hjørnedelende fosfatgrupper, hvilket er karakteristisk for metafosfater. I den ortorombiske strukturen danner disse fosfatene helikskjeder mens man finner zigzag-kjeder i den monokline strukturen.

Amezawa et al. har studert metafosfatet LaP_3O_9 [3, 34, 35], og akseptordopet med strontium viste dette materialet svært lovende egenskaper som høytemperatur protonleder. Ledningsevnen viste ingen avhengighet av $p(\text{H}_2\text{O})$, men protonledningsevne ble påvist ved isotoputveksling. I tillegg ble det elektroniske bidraget til ledningsevnen oppgitt å være neglisjerbart. Den monokline formen av akseptordopet ReP_3O_9 hadde på sin side en jevnt over lavere protonledningsevne enn i LaP_3O_9 , og i tillegg viste ledningsevnen en betydelig $p(\text{H}_2\text{O})$ - avhengighet.

3.5.2 Trender

Basert på disse studiene av ortofosfater og metafosfater med ulik krystallstruktur og ulike sjeldne jordarter kan man forsøke å trekke ut noen trender. Det oppgis ingen termodynamiske data i disse studiene annet enn aktiveringsenergien. På bakgrunn av at vandampavhengighetene i varierende grad flater ut ved lave temperaturer og $p(\text{H}_2\text{O})$, kan aktiveringsenergien i de fleste tilfeller antas å representere mobilitetsentalpien til protonene. I ortofosfater er aktiveringsenergien lavere for den tetragonale formen (81 kJ/mol) enn for den monokline formen (88-95 kJ/mol). Den preeksponentielle for mobiliteten er riktignok ikke kjent, men det ser ut til at mobiliteten øker ved økende symmetri. Denne samme trenden er antydnet for ortonibater av sjeldne jordarter, ReNbO_4 [36].

I ReNbO_4 øker – i likhet med mobiliteten – hydratiseringsentalpien med økende symmetri, noe som også er observert for perovskitter der toleransefaktoren er blitt korrelert til hydratiseringsentalpien [37]. For RePO_4 og ReP_3O_9 kan det se ut til å være en motsatt sammenheng; krystallstrukturene med høyest symmetri domineres av protoner under et større spekter av målebetingelser (det vil si lave $p(\text{H}_2\text{O})$ og høye temperaturer), hvilket indikerer at hydratiseringsentalpien i disse materialene er mer negativ.

I ReNbO_4 og Re_2O_3 er det blitt rapportert at hydratiseringsentalpien blir mer negativ med reduserende kationstørrelse, samtidig som protonmobiliteten også blir lavere [36]. På dette området oppgir litteraturen ulike trender for ortofosfater. Haugsrud og Norby [36] mener ortofosfater opptrer motsatt av ReNbO_4 og Re_2O_3 , nemlig at hydratiseringsentalpien øker

med reduserende kationstørrelse, mens Kitamura et al. [38] antyder at hydratiseringsentalpien til strontiumdopet LaPO_4 reduseres ved delvis substitusjon av La med Sm. I en tidligere studie utført av Kitamura et al. [32] hevdes det imidlertid at utskiftning av en sjelden jordart med en annen innenfor den samme krystallstrukturen påvirker ledningsevnen minimalt. Den noe mindre avhengigheten av kationstørrelse i ortofosfater i forhold til ortoniofater og oksider tilskrives det faktum at oksidionene er sterkere bundet til fosfor enn til metallionene i fosfater, slik at substitusjon av et metall med et annet ikke påvirker ordningen av oksidionene nevneverdig.

Dersom valg av sjelden jordart har lite å si for ledningsevnen til RePO_4 og ReP_3O_9 , kan ikke det samme sies om valg av akseptordopant. Dette vil de neste avsnittene ta for seg, og disse vil primært omhandle LaPO_4 .

3.5.3 Løselighet av akseptordopant og segregering av sekundærfaser

Ledningsevnen i akseptordopet LaP_3O_9 rapporteres å øke i rekkefølgen $\text{Ca} < \text{Ba} < \text{Sr}$. For LaPO_4 fant Norby og Christiansen [28] at kalsium ga nesten en dekade lavere protonledningsevne ved 800 °C enn strontium, mens Amezawa [20] observerte at ledningsevnen til kalsium- og strontiumdopede prøver var i samme størrelsesorden. Ledningsevnen til bariumdopet LaPO_4 derimot, var rundt halvparten av denne, mens magnesiumdopede prøver ikke viste protonledningsevne overhode. De varierende resultatene for ledningsevnen både mellom ulike studier av strontiumdopet LaPO_4 , og i studier med ulik akseptordopant, indikerer begrenset løselighet av dopanten. Dette er det også blitt gjort en rekke studier på.

Amezawa estimerte løseligheten til de ulike akseptordopantene i LaPO_4 ved å benytte LaPO_4 og MHPO_4 som reaktanter [20]. Eventuell sekundærfase som resultat av overstigning av løseligheten til dopanten vil da foreligge som $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ved å ekstrapolere XRD-refleksene til denne fasen for ulike dopingkonsentrasjoner kunne løseligheten av dopantene bestemmes. Løseligheten til kalsium ble på denne måten estimert til å være 4,2 mol % mens løseligheten til barium fant de var 0,4 mol %. De ulike løselighetene forklares med at dess større forskjell det er mellom ioneradiusen til La^{3+} og M^{2+} , dess mindre blir løseligheten. Dette forklarer også hvorfor Ca fungerte bedre enn Sr som akseptordopant i YPO_4 [11].

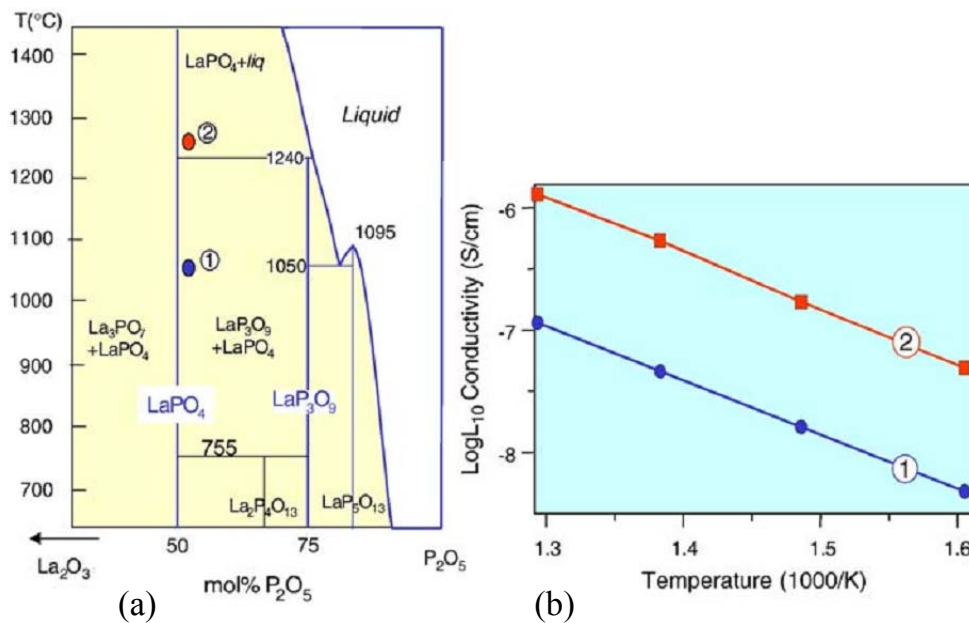
Det rapporteres noe varierende verdier for løseligheten av strontium i LaPO_4 . Amezawa fant, ved å bruke teknikken over, at løselighet var ca. 1,9 mol% [39], mens Jørgensen et al. anslo at løseligheten var 1 mol% [21]. Studiene er ganske samstemte når det gjelder segregering av sekundærfaser ved overstigning av løseligheten. Jørgensen et al. sintret prøver med 2 og 5 mol% akseptordoping ved 1450 °C, og rapporterer at overskudd av strontium foreligger som en strontiumrik fase i korn grensene, en annen fase (muligens

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$) i trippelpunktene og som $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ fordelt i bulk. Amezawa et al. [39] fant at $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dannes når dopantkonsentrasjonen overstiger 2 mol% og at denne sekundærfasen reduserer ledningsevnen. De rapporterer at $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ blir dannet når dopingkonsentrasjonen er 5 mol% men kun når prøven sintres ved over 1350 °C, og at denne fasen også reduserer ledningsevnen i materialet [8]. Den samme observasjonen ble gjort for bariumdopet LaPO_4 .

Jørgensen et al. [40] syntetiserte i 2002 LaPO_4 med et fosfatoverskudd, og observerte at det ble dannet en lantanrik sekundærfase på korn grensene. Forfatterne spekulerer i om denne fasen kan ha bidratt positivt til den totale ledningsevnen. Studier utført av Lucas et al. i 2003 [41, 42] tyder på at den observerte sekundærfasen er LaP_3O_9 . De oppdaget nemlig at ved syntese av RePO_4 ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}$ eller Y) adsorberte rester av H_3PO_4 seg på partikkeloverflaten, og var tilsynelatende ikke mulig å vaske vekk. Videre detekterte de at ReP_3O_9 ble dannet ved 950 °C, og deretter at denne fasen dekomponerte mellom 1050 og 1350 °C. Dannelsesreaksjonen og dekomponeringsreaksjonen for LaP_3O_9 kan sees i henholdsvis ligning (3.1) og (3.2).



Bregiroux et al. [43] fant at tilstedeværelsen av en slik metafosfatsekundærfase akselererte sintringsprosessen og kornvekst. Harley et al. [44] undersøkte denne fasen nærmere, og etter å ha studert fasediagrammet til systemet $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ (Figur 3.11 (a)), påpeker de at hvis ikke fosfor aktivt fjernes fra systemet vil ikke sekundærfasen av metafosfat dekomponere rundt 1050 °C, men derimot smelte ved ca. 1240 °C. Fasen vil dermed bli amorf, hvilket vil forhindre at den detekteres med røntgendiffraksjon.



Figur 3.11: Fasediagrammet til det binære systemet $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ (a) og totalledningsevne som funksjon av invers temperatur i LaPO_4 med krystallinsk LaP_3O_9 fordelt i bulk (kurven markert "1") og med amorf LaP_3O_9 på korngrensene (kurven markert "2") (b). Figurene er hentet fra Harley et al. [44].

Ved hjelp av TEM påviste Harley et al. [44] denne amorfe fasen av LaP_3O_9 i korngrensene til LaPO_4 i prøver som hadde omtrent 4 vekt% fosforrester, og som hadde blitt sintret over smeltetemperaturen til LaP_3O_9 . For å undersøke hvilken effekt den amorfe fasen har på protonledningsevnen, ble LaPO_4 syntetisert med 15 mol% LaP_3O_9 . Ledningsevnen ble målt når LaP_3O_9 forelå som en krystallinsk fase fordelt i LaPO_4 -matriksen (kurven markert "1" i Figur 3.11 (b)). Prøven ble deretter varmet hurtig opp med påfølgende hurtig avkjøling til romtemperatur og ledningsevnen ble målt på nytt (kurven markert "2" i Figur 3.11 (b)). AC-impedansspektroskopi ble benyttet i den elektriske karakteriseringen av materialet hvilket ga en ledningsevne på $3,16 \times 10^{-7}$ S/cm ved 500 °C for bulk, det vil si udopet LaPO_4 , og ut i fra mursteinsmodellen og forholdet mellom ledningsevnene med og uten amorf fase på korngrensene, ble korngrenseledningsevnen beregnet til å være ca. $2,5 \times 10^{-3}$ S/cm. Dette anses som en minimumsverdi da innledende TEM-undersøkelser antydte at de amorfe korngrensene ikke er jevnt fordelt, hvilket Mursteinmodellen forutsetter.

Den målte aktiveringsenergien er på 88 kJ/mol, sammenlignet med 11 og 23 kJ/mol for ultrafosfatglass. Dette indikerer at protontransporten skjer ved Grotthusmekanismen, og ikke kjoretøymekanismen som vanligvis finner sted i glass. Harley et al. spekulerer derfor i om defektmodellen og transportmekanismene som vanligvis antas for LaPO_4 fortsatt kan finne sted, men at pyrofosfatgruppene lettere dannes i den amorfe fasen, og at det er derfor det observeres en økning i ledningsevnen ved akseptordoping.

4. Eksperimentelt

Dette kapitlet vil ta for seg det eksperimentelle arbeidet som er gjort i forbindelse med denne oppgaven. Først vil syntesen av $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ omtales, og deretter vil instrumentene for karakterisering av faser, krystallstruktur, mikrostruktur og elektriske egenskaper gjøres rede for.

4.1 Prøvepreparering

4.1.1 Syntese

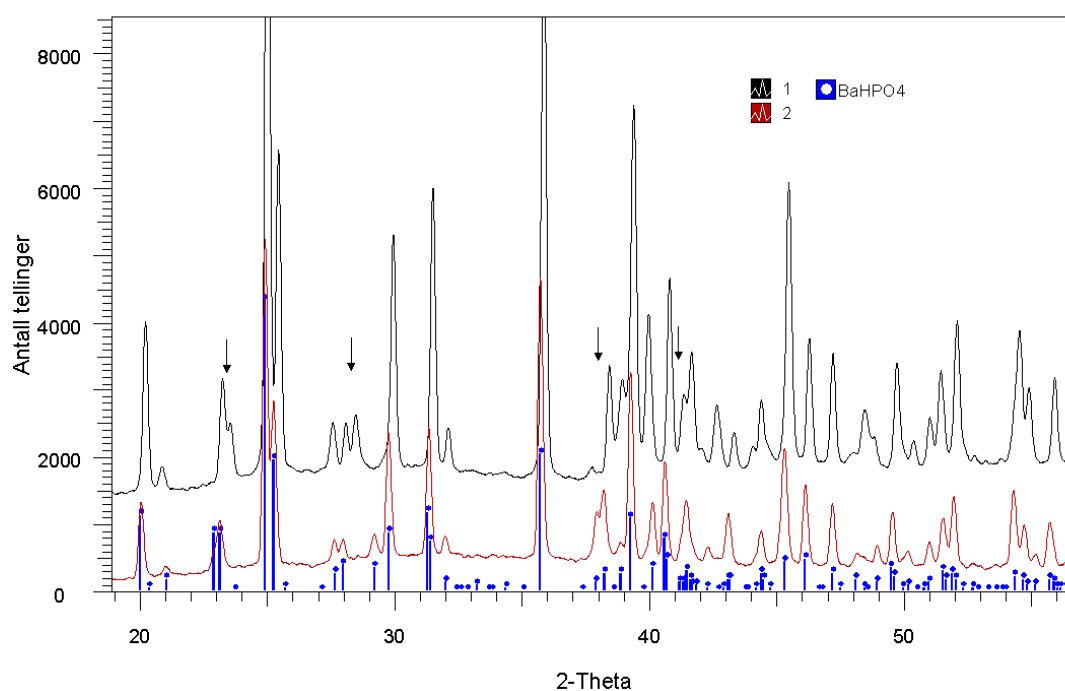
Metode 1

Metode 1 er en faststoffmetode, også kalt kerammetode, og det er den samme metoden som ble benyttet av Sharova et al. [4]. Faststoffmetoden er en diffusjonsbasert prosess hvilket betyr at reaksjonen mellom reaktantene i hovedsak skjer ved høye temperaturer. Nominelt udoped, 2 mol% Sr-doped ($\text{Ba}_3\text{La}_{0,98}\text{Sr}_{0,02}(\text{PO}_{4-\delta})_3$) og 2 mol% Ba-doped ($\text{Ba}_{3,02}\text{La}_{0,98}(\text{PO}_{4-\delta})_3$) prøver ble laget med denne metoden. Reaktantene som ble benyttet i syntesen var La_2O_3 (99,99 %, Alfa Aesar) og BaHPO_4 , i tillegg til BaCO_3 (>99 %, Fluka) eller SrCO_3 (99%, Alfa), - avhengig av valg av akseptordopant.

BaHPO_4 ble fremstilt i en fellingsreaksjon fra 10 vekt% løsninger av $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\geq 99\%$, Merck) og $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($\geq 99\%$, Merck). Å fremstille BaHPO_4 i en fellingsreaksjon fra disse reaktantene er rapportert vellykket både ved å holde pH på 4 [20] og ved å holde pH på 7 og samtidig operere med et lite overskudd av BaNO_3 [4]. Begge disse strategiene ble forsøkt.

Løsningen av $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ble fremstilt ved å tørke forbindelsen ved 150°C i tre timer og deretter løse den i destillert vann ved $80\text{--}90^\circ\text{C}$. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ble løst ved romtemperatur. Løsningen med $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ble langsomt tilsatt avkjølt $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ under omrøring, og pH ble justert til ønsket verdi med ammoniakk og salpetersyre. Løsningen med det utfelte produktet ble stående med omrøring i én time. Produktet ble deretter filtrert og skylt med ca. én liter destillert vann, før det ble tørket ved 150°C over natten. Skyllevannet ble testet for bariumoverskudd ved tilsetning av $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, og denne testen var negativ for begge metodene. Det motsatte ville imidlertid vært å forvente for skyllevannet til prøven fremstilt ved pH 7, ettersom det her ble benyttet et overskudd av bariumnitrat.

XRD-analyse (se kapittel 4.2.3) av BaHPO_4 fremstilt på de ulike måtene beskrevet over, resulterte i to tilnærmet identiske diffraktogrammer. Dette indikerer at de to syntesemetodene er likeverdige. Disse prøvenes diffraktogrammer ble sammenlignet med eksisterende pulver av BaHPO_4 , hvis syntesemethode ikke er kjent. I Figur 4.1 er diffraktogrammet til BaHPO_4 fremstilt ved pH 7 (Nr. 1) sammenlignet med den eksisterende beholdningen (Nr. 2). Det observeres enkelte avvikende reflekser i diffraktogrammet for prøve Nr 1, og disse er markert i figuren. Det har ikke latt seg gjøre å tilskrive disse refleksene en bestemt fase, men de kan tenkes å stamme fra $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ eller $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, - begge faser man risikerer å få utfelt ved henholdsvis for lav og for høy pH. I den videre syntesen er prøvene BLP1 og BLP2 fremstilt med variant Nr. 1 av BaHPO_4 , mens BLP2 og BLP4 er fremstilt med Nr. 2 (se Tabell 4.1).



Figur 4.1: Diffraktogrammer av BaHPO_4 (nr 1 of 2). Diffraktogrammene er sammenlignet med pulverdiffraksjonsfil (PDF) nr 72-1370.

Resten av syntesen forløp som følger: BaCO_3 , SrCO_3 og BaHPO_4 ble tørket ved $250\text{ }^\circ\text{C}$ i fire timer for å fjerne adsorberte gasser, henholdsvis CO_2 og H_2O . La_2O_3 ble, på grunn av sin hygroskopiske natur, tørket ved $900\text{ }^\circ\text{C}$ i én time før det ble avkjølt til $500\text{ }^\circ\text{C}$ og plassert i eksikator. Støkiometriske mengder av reaktantene ble deretter veid inn, før de ble blandet for hånd i en agatmorter i 2×40 min. Teknisk isopropanol ble benyttet som løsemiddel. Pulveret ble så kaldpresset til tabletter med diameter på 25 mm under 40 MPa uniaksialt trykk før grønnkroppene ble kalsinert. Oksysalter, som BaHPO_4 , kan ha en voldsom dekomponeringsreaksjon hvis temperaturen stiger for raskt. Kalsineringen ble derfor først gjort ved $500\text{ }^\circ\text{C}$ i én time, før temperaturen ble økt til $900\text{ }^\circ\text{C}$ i én time for dekomponering

av BaCO_3 . Når strontium ble benyttet som akseptordopant, ble kalsineringen gjort ved $800\text{ }^\circ\text{C}$. Varme- og kjøleraten var hele tiden på $300\text{ }^\circ\text{C/time}$.

Etter kalsinering ble tablettene knust og blandet i isopropanol i en håndmorter i 20 min, før et polymerisk bindemiddel (forkortet B60 og B72) løst i etylacetat ble tilsatt. Pulveret ble deretter kaldpresset på nytt under 80 MPa uniaksialt trykk. Prøvene ble sintret i aluminadigler ved $1300\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ i 12-48 timer med platinafolie over og under prøven. Grunnet mistanke om avdamping av BaO ble prøven BLP4 sintret i sitt eget pulver.

Tabell 4.1 gir nøkkelinformasjon for de ulike prøvene som ble laget med Metode 1. I tabellen oppgis det også om det ble detektert en sekundærfase i prøvene. Dette vil omtales nærmere i resultatkapittelet, men inkluderes allikevel her for lettere å kunne gi en helhetlig oversikt.

Tabell 4.1: Informasjon om prøvene fremstilt med Metode 1: Akseptordopant, sintringstemperatur og -tid, hvorvidt de ble sintret i sitt eget pulver (beskyttelse), "type" BaHPO_4 og relativ tetthet.

Prøve	Dopant	Sintring	Beskyttelse	tetthet	BaHPO_4	Sekundærfase
BLP1	udopet	$1300\text{ }^\circ\text{C}$ i 12 t	Nei	94 %	Nr 1	Nei
BLP2	2 % Ba	$1350\text{ }^\circ\text{C}$ i 12 t	Nei	84 %	Nr 1	Ja
BLP3	2 % Sr	$1300\text{ }^\circ\text{C}$ i 48 t	Nei	93 %	Nr 2	Nei
BLP4	2 % Sr	$1400\text{ }^\circ\text{C}$ i 12 t	Ja	90 %	Nr 2	Ja

Da det ble klart at faserenhet ikke ble oppnådd i enkelte prøver, ble det spekulert i om det kunne skyldes svakheter ved Metode 1, - som den nevnte usikkerheten rundt renheten til BaHPO_4 , og medfølgende mangelfull kontroll med kationstøkiometrien. To andre syntese-metoder ble derfor også benyttet.

Metode 2

Metode 2 er også en faststoffmetode, og reaktantene som ble benyttet var $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, La_2O_3 og BaCO_3 , hvilket skulle kunne sikre en større kontroll med kationstøkiometrien sammenlignet med Metode 1. Begge prøvene laget med Metode 2 ble akseptordopet med barium.

Reaktantene ble tørket på samme måte som i Metode 1, før støkiometriske mengder ble veid inn og møllet med små agatkuler i agatmorter i 30 min ved 150 rpm. Dette er møllebetingelser som skal sørge for at reaktantene blandes godt, samtidig som silisium-forurensinger fra agatmorteren reduseres.

Dekomponeringstemperaturen til BaCO_3 i luft er $900\text{ }^\circ\text{C}$, men for en prøve laget med denne metoden forventes det at CO_2 -aktiviteten i en digel blir vesentlig høyere enn i luft. Dette vil kreve en høyere temperatur for å sikre fullstendig dekomponering av BaCO_3 . Dess høyere kalsineringstemperatur man benytter, dess større er sjansen for at barium og/eller fosfor damper av. Denne syntesen ble derfor forsøkt utført i vakuum for å redusere CO_2 -aktiviteten over materialet og for dermed å være sikker på at BaCO_3 dekomponerte fullstendig ved en moderat temperatur. Denne metoden resulterte i porøse prøver med en tetthet på ca. 70 %, og disse vil ikke omtales videre i oppgaven.

Etter å ha erkjent at den temperaturgevinsten man får ved å benytte vakuum – og dermed muligheten for å redusere reaktantavdampning – muligens elimineres av at vakuomet i seg selv medfører at barium eller fosfor lettere damper av, ble det også forsøkt å gjøre syntesen i en vanlig muffelovn. Det ble da nødvendig å kalsinere ved en høyere temperatur, men samtidig ble det mulighet til å dekke til prøven med pulver for å motvirke avdampning. Prøvene ble kalsinert ved $200\text{ }^\circ\text{C}$ i en halv time for dekomponering av $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, og deretter ved $950\text{ }^\circ\text{C}$ i én time. Prøvene ble så knust og møllet før de ble kalsinert på nytt ved $1100\text{ }^\circ\text{C}$, før de til slutt ble sintret i sitt eget pulver ved $1300\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ i 12-24 timer (se Tabell 4.2 for detaljer). Varme- og kjøleraten var på $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{time}$. Det ble sluppet luft inn i digelen under både kalsinering og sintring for at det ikke skulle bygges opp for høy CO_2 -aktivitet over prøven. Dette vil dog lede til en mindre uniform temperaturgradient, noe som er ugunstig for sintringsegenskapene til prøven.

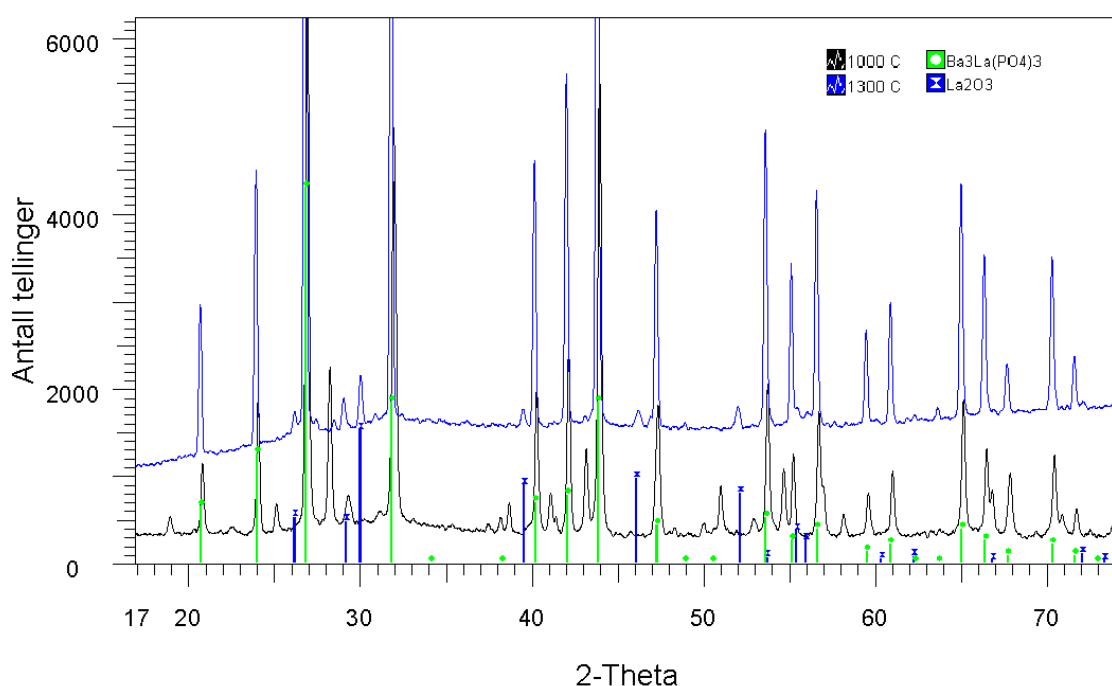
Tabell 4.2. Informasjon om prøvene fremstilt med Metode 2: sintringstemperatur og -tid, hvorvidt de ble sintret i sitt eget pulver (beskyttelse), og relativ tetthet

Prøve	Dopant	Sintring	Beskyttelse	Tetthet	Sekundærfase
BLP6	2 % Ba	$1300\text{ }^\circ\text{C}$ i 24 t	Ja	95 %	Ja
BLP7	2 % Ba	$1400\text{ }^\circ\text{C}$ i 12 t	Ja	85 %	Nei

Metode 3

Zhang et al. [22] benyttet en medutfellingsreaksjon for å fremstille $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$, og grunnet de like egenskapene til LaPO_4 og CePO_4 [45], ble denne fremgangsmetoden forsøkt benyttet i denne oppgaven. I en medutfellingsreaksjon utfelles salter av ulike metaller fra en felles løsning, slik at en homogen blanding av disse saltene oppnås. Dette vil redusere diffusjonslengden til reaktantene betraktelig, slik at lavere temperaturer kan benyttes for å få et faserent produkt, og slik redusere risikoen for avdampning. I en fellingssyntese av $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ er det følgelig ønskelig å oppnå en homogen blanding av saltene $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ og LaPO_4 .

En løsning med nitrater av de ulike kationene ble tilsatt $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ langsomt under omrøring, og pH ble holdt på 9,5. Fellingsproduktet ble skylt, tørket, kalsinert ved $1000\text{ }^\circ\text{C}$ i fire timer og sintret ved $1300\text{ }^\circ\text{C}$ i tolv timer. Røntgendiffraktogrammene etter disse temperaturbehandlingene kan sees i Figur 4.2. Reflekser tilhørende La_2O_3 ble identifisert i røntgendiffraktogrammet til den sintrede prøven. Tabletten pulveriserte i tillegg etter en stund i kontakt med luft, trolig fordi La_2O_3 ble hydratisert av fuktighet i luften. Tilstedeværelsen av La_2O_3 skyldes sannsynligvis at noe $\text{La}(\text{OH})_3$ har felt ut, for deretter å dekomponere til La_2O_3 under sintring. Litteraturen underbygger at den benyttede pH-verdien trolig har vært for høy: Da Jørgensen et al. fremstilte LaPO_4 i en fellingsreaksjon i fosfatoverskudd, ble pH justert til 4-5 for å unngå utfelling av $\text{La}(\text{OH})_3$ [40], og en annen studie har vist at LaPO_4 kan felles ut ved pH 1-8 [21]. Med bakgrunn i disse opplysningene, sammen med ovenfor nevnte observasjoner, er det rimelig å anta at Metode 3 ikke er egnet for fremstilling av $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. Metoden ble allikevel omtalt her fordi den kan settes i sammenheng med resultatene til Zhang et al. [22], hvilket vil omtales nærmere i kapittel 6.



Figur 4.2: Diffraktogrammer for prøven syntetisert i en medfellingsreaksjon etter kalsinering ved $1000\text{ }^\circ\text{C}$ og sintring ved $1300\text{ }^\circ\text{C}$. PDF-nr 05-0602 (La_2O_3) og 85-2448 ($\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$).

4.1.2 Elektroder

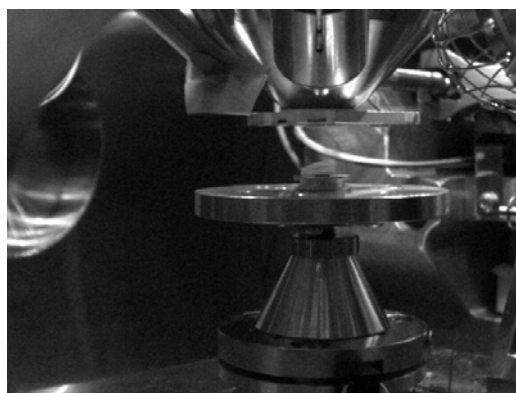
Sirkulære platinaelektroder ble malt på begge sider av prøven med fortynnet platinamaling (Methalor Technologies Ltd, 6082 Pt Paste, Thinner 7232). Det ble totalt malt fire lag på

hver side og mellom hvert strøk ble prøvene tørket i varmeskap ved 150 °C i én time. Et platinanett ble festet til elektrodene med det tredje laget, og etter at det fjerde laget hadde tørket, ble elektrodene brent fast ved 1000 °C, hvilket resulterte i at de ble porøse. Platinamalingen var tilsatt et flukserende middel som bedrer elektrodens adhesjon til prøven, samtidig som det sørger for at det organiske materialet i malingen kan brennes av ved 800 °C fremfor 1000 °C. Platinanettet bidrar til å forbedre strømsamlingen og redusere elektrodens innflytelse på målingene.

4.2 Karakterisering av mikrostruktur og krystallstruktur

4.2.1 SEM

For å studere prøvenes mikrostruktur ble det benyttet et sveipeelektromikroskop med feltemisjonskilde (SEM) av typen FEG-SEM Quanta 200F (FEI Company). Mikroskopet kan operere ved både høyt og lavt vakuum, der lavvakuum oppnås ved å introdusere vanndamp i kammeret. Mikroskopet har tre forskjellige detektorer. I høyvakuum benyttes en såkalt Everhart Thornely Detector (ETD) som detekterer sekundærelektroner, mens en faststoffdetektor (SSD) detekterer de tilbakespredte elektronene. Signalene fra SSD gir primært informasjon om fasesammensetningen i prøven, mens sekundærelektrondetektoren gir informasjon om topografien til prøven i tillegg til mikrostrukturen. I lavvakuum benyttes, i tillegg til SSD, en ”large field” detektor (LFD) som detekterer en blanding av sekundærelektroner og tilbakespredte elektroner. Elektronmikroskopet er også utstyrt med en røntgendetektor tilknyttet et energidispersivt røntgenspektrometer (EDS), og signalene fra denne kan gi informasjon om den kjemiske sammensetningen i et utvalgt område på prøven. Figur 4.3 illustrerer innsiden av prøvekammeret til mikroskopet.



Figur 4.3: Bilde tatt med en IR-detektor inne i prøvekammeret til elektronmikroskopet, der prøven kan observeres i midten. Til høyre befinner ETD seg, rett over prøven er elektronpistolen og SSD, og noe til venstre finnes LFD.

Alle prøvene ble undersøkt i elektronmikroskopet etter syntesen. Ettersom de fleste prøvene ble sintret i sitt eget pulver, hadde de en ujevn overflate som gjorde det vanskelig å undersøke mikrostrukturen, og som samtidig introduserte kanteffekter. Kanteffekter gjør identifisering av faserenhet problematisk. Prøvene ble derfor først slipt og polert på overflaten, før de ble etset slik at korn og korngrenser kom til syne. De ble enten etset termisk, ved en temperatur på 100-200 °C under sintringstemperaturen, eller kjemisk med salpetersyre (0,1 M). På grunn av lav ledningsevne i prøvene, fikk prøvene oppladning av elektroner på overflaten i høyvakuum, og bildene ble derfor tatt i lavvakuummodus og med ESEM (environmental SEM).

4.2.2 TEM

Prøvene BLP3 og BLP4 ble forsøkt analysert med et transmisjonselektronmikroskop (TEM) av typen JEOL 2010F. Særdeles vanskelig prøvepreparering og det faktum at prøvene var ustabile under elektronstrålen gjorde at det ikke lyktes å gjennomføre denne analysen.

4.2.3 XRD

Kalsinerte og sintrede prøver ble karakterisert med pulverrøntgendiffraksjon (XRD). Diffraktometeret som ble benyttet var av typen D-5000 (Siemens) med $\theta/2\theta$ -oppstilling og monokromatisk Cu- $K_{\alpha 1}$ -stråling ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Deteksjonsgrensen til diffraktometeret er oppgitt til omtrent 3 vekt%. Finkornet pulver dispergert i isopropanol ble tilsatt på en prøveholder med en skive av kvartsglass. Ved XRD av tabletter ble det benyttet uthulede prøveholdere av plast.

For faseidentifisering ble XRD-rådata analysert ved å benytte DIFFRAC^{plus} programvarepakken EVA (SOCABIM). I noen tilfeller ble celleparameterne funnet ved å bruke LeBail-metoden som er tilgjengelig i programmet FULLPROF [46]. I denne metoden tilpasses linjeposisjonene i et røntgendiffraktogram til en gitt punktgruppe, og de observerte og forventede linjeposisjonene sammenlignes slik at mønsterets overensstemmelse med punktgruppen kan vurderes.

4.2.4 XPS

XPS-analyse (Røntgenfotoelektron-spektroskopi) ble utført på prøven BLP2 med instrumentet AXIS Ultra^{DLD} (Kratos). Med XPS fås informasjon om den kjemiske sammensetningen på overflaten av prøven, samt oksidasjonstilstander de ulike grunnstoffene befinner seg i. Prøven bestråles med en røntgenstråle (monokromatisk Al- K_{α} -stråling), mens den kinetiske energien til elektronene som frigjøres fra overflaten på prøven måles.

Analysen ble gjort på et tverrsnitt av prøven før og etter oppvarming ved 1200 °C for å undersøke hvorvidt det fantes et overskudd av komponenter i prøven, et overskudd som ble antatt å ville komme til overflaten ved oppvarming. Resultatene tydet imidlertid ikke på at dette var tilfelle, da sammensetningen ble funnet å være tilnærmet lik før og etter oppvarming. Denne analysen vil ikke diskuteres videre i oppgaven.

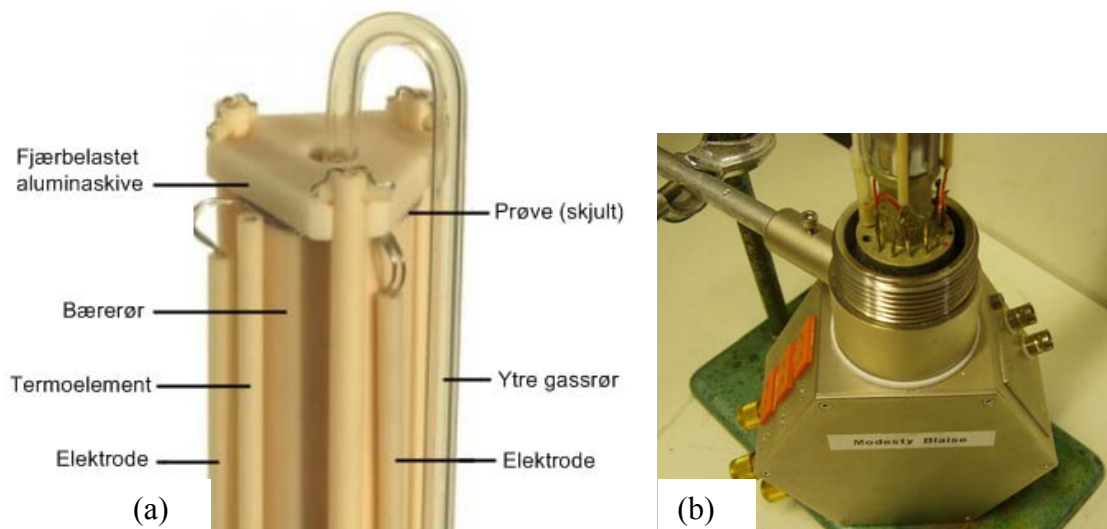
4.3 Apparatur for elektrisk karakterisering

4.3.1 Målecelle

Alle elektriske målinger ble utført i en målecelle (ProbostatTM, NorECs) som muliggjør elektrokjemiske målinger i kontrollerte gassammensetninger ved varierende temperaturer.

Baseenheten på nedre del av målecellen består av rustfritt stål, og har inntak/uttak for gass i tillegg til de elektriske kontaktene. Baseenheten er avbildet i Figur 4.4 (b) og denne delen av målecellen befinner seg ved romtemperatur under målingene. Prøven monteres på toppen av et bærerrør av alumina. Figur 4.4 (a) viser hvordan prøven holdes på plass av et fjærstrekk bestående av tre fjærbelastede aluminarør festet til en aluminaskive. Dette fjærstrekket sørger samtidig for at elektrodeparene er i kontakt med de påmalte elektrodene på prøven. Termoelementet (type S) monteres så nær prøven som mulig for en nøyaktig temperaturavlesning. Et ytre aluminarør skrues til slutt på baseenheten sammen med en O-ring som gjør cellen gasstett og som dermed sørger for å isolere systemet fra omgivelsene.

Den øvre delen av målecellen ble montert i den varmeste sonen i en vertikalt stående rørovn. Denne ovnen er koblet til en temperaturkontroller, som igjen er i kontakt med termoelementet i målecellen via en kompensasjonskabel.

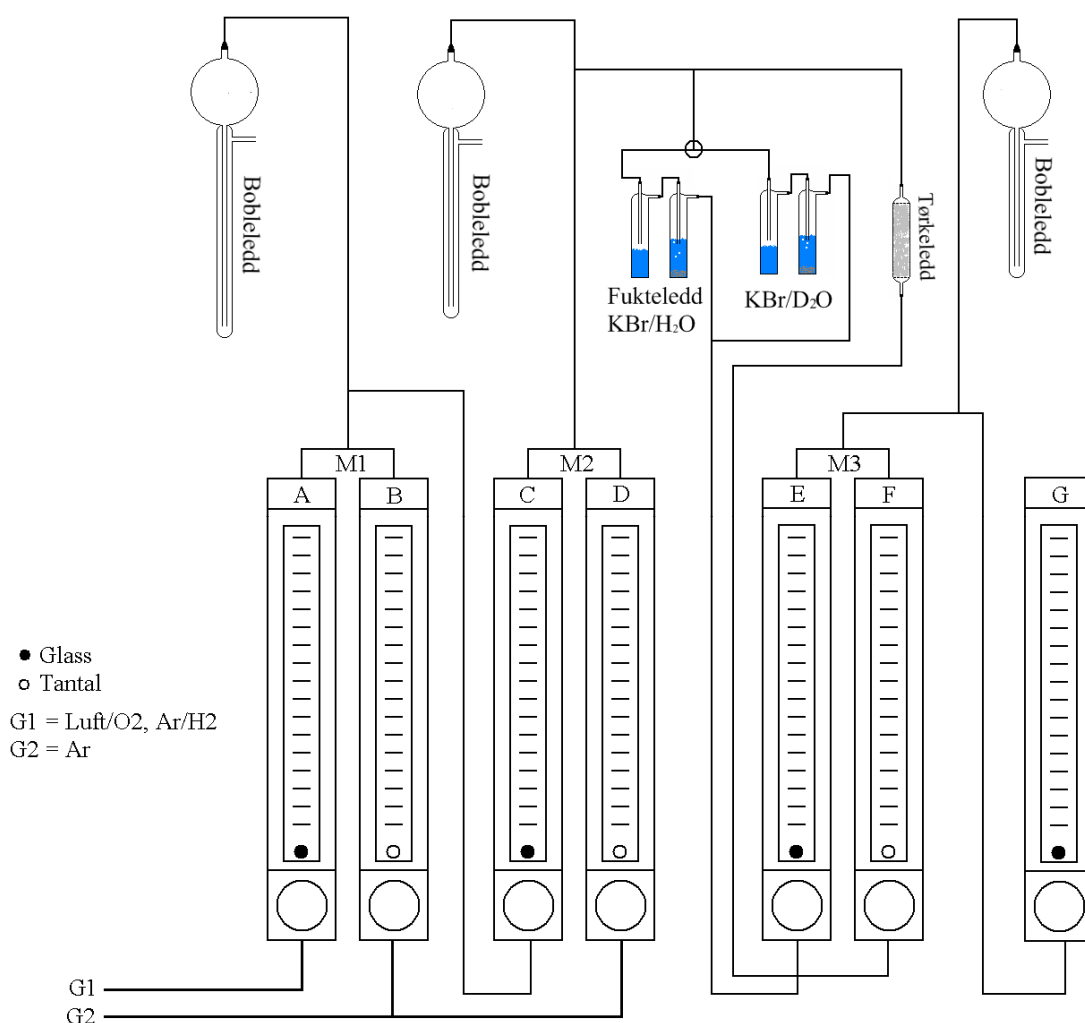


Figur 4.4: Toppen av bærerrøret med tilhørende deler, modifisert fra NorECs [47] (a) og baseenheten hvorpå bærerrør, elektroder og gassrør er festet (b).

4.3.2 Gassblander

Målecellen ble koblet til en gassblander som gjør det mulig å kontrollere atmosfæren rundt prøven. I en gassblander styres gasstrømmen inn på cellen av flowmetere med justerbare ventiler og flytekuler som angir mengden gass som strømmer gjennom dem. Flere gasser kan benyttes samtidig, og det er vanlig å bruke en gass til å fortynne en annen. Når par av flowmetere kobles suksessivt bortover, der gassblandingen fra ett par ledes inn i neste, kan man oppnå store fortynninger av en gass. Overskuddsgass fra de ulike flowmeterparene slippes ut gjennom bobleledd – ett for hvert fortynningsledd – og avtagende volum av disse bortover i gassblanderens sørger for at det er overtrykk i systemet.

I Figur 4.5 er gassblanderens som ble benyttet under de elektriske målingene i denne oppgaven, skissert. I denne gassblanderens kan to gasser benyttes samtidig (G1 og G2). Gasstrømmene blir styrt av syv flowmetere (A-G), hvorav tre er koblet i par, og et enkeltstående styrer den endelige gassammensetningen inn på cellen. De to første parene kontrollerer blandeforholdet mellom to gasser, mens man med det tredje paret kan kontrollere blandeforholdet mellom fuktig og tørr gass. Flowmeterne har annenhver flytekule av glass og tantal, og forholdet mellom gasstrømmen i disse flowmeterne er ca. 1:10 avhengig av gassen som benyttes. Dataprogrammet GASMIX [48] ble brukt til å finne sammenhengen mellom avleste verdier på flowmeterne og faktiske gasskonsentrasjoner.



Figur 4.5: Prinsippskisse av gassblanderer som ble benyttet. Modifisert fra ref. [37]

Gassblandingerne som ble benyttet i målingene var oksygen og argon i ulike sammensetninger. Oksygeninnholdet i argonbomben er estimert til 10 ppm, og ved å variere gassammensetningen fra ren oksygen til ren argon, vil man kunne måle over et intervall av oksygenpartialtrykk på $1 - 1 \times 10^{-5}$ atm.

Disse argon/oksygen-blandingene kan fuktes eller tørkes. De fuktes ved å først bobles gjennom vann og deretter gjennom en mettet løsning av kaliumbromid (KBr). Dette gir et vanndamppartialtrykk på 0,025 atm ved 25 °C, som er 80 % av partialtrykket som oppnås dersom gassen bobles gjennom rent vann, og på denne måten reduseres risikoen for kondensering av vanndamp i røroppsettet. Gassen kan også fuktes med tungtvann ved å bobles gjennom en løsning av D₂O/KBr. Tørring av gassen kan gjøres ved å lede den gjennom en kolonne med fosforpentoksid (P₂O₅). Grunnet lekkasjer i systemet vil imidlertid ikke gassen bli helt tørr, og det estimerte vanninnholdet er minimum 30 ppm. Man kan også blande gasser mellom tørkeleddet og fukteleddet og på den måten bestemme ledningsevnen avhengighet av $p(\text{H}_2\text{O})$. Gasser der $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ atm vil heretter refereres til som

”fuktige”, mens gasser kjørt gjennom tørkeleddet vil antas å ha $p(\text{H}_2\text{O}) = 3 \times 10^{-5}$ atm og vil refereres til som ”tørre”.

4.3.3 Ledningsevнемålinger

I den elektriske karakteriseringen av prøvene ble det brukt et topunkts måleoppsett med fire ledninger. Impedansmålinger ble gjort med et impedansspektrometer (HP4192A LF impedanze analyzer) via en multiplekser (Philips PM 2321) som kan ta imot signaler fra mange måleceller på en gang og formidle disse videre. Impedansspektrometeret måler impedans som funksjon av frekvens, og kan måle i frekvensområdet 5 Hz – 13 MHz. Oscillasjonsspenningen kan varieres fra 0 til 3 V (rms). Det ble målt ved en oscillasjonsspenning på 0,5 V og ved en frekvens på 10 kHz. Inngangsimpedansen til instrumentet er 1 M Ω , og instrumentet kan måle impedanser fra 0,1 m Ω til 1,3 M Ω . Nøyaktigheten på målinger i det oppgitte intervallet er innenfor 0,1 %, men instrumentet kan gi støypregede målinger i det nedre frekvensområdet.

I forbindelse med impedansspektroskopiske målinger, ble det funnet at multiplekseren bidro med en parasittisk kapasitans på 33 pF i målingene. Målecellen oppgis i tillegg å ha en bakgrunnskapasitans på 5 pF [49]. Disse kapasitansene anses å være koblet i parallell med hverandre, og den totale parasittiske kapasitansen ble derfor 38 pF. Ved tilpasning av impedansspektrene ble denne verdien korrigert for prøvens geometri og deretter trukket fra den målte impedansen som et bidrag i parallell med prøven.

Korreksjonen for prøvens geometri gjøres ved å multiplisere konduktansen, G , med en geometrisk faktor, som gir den spesifikke ledningsevnen, σ :

$$\sigma = G \frac{d}{\pi r^2} \quad (4.1)$$

der d er prøvetykkelsen og r er elektroderadien. Tilstedeværelsen av porøsitet vil også påvirke ledningsevnen, og dette kan korrigeres for med den følgende formelen basert på empiriske målinger [50]:

$$\sigma = \frac{\sigma_m}{d^2} \quad (4.2)$$

der σ_m er den målte ledningsevnen og d er den relative tettheten.

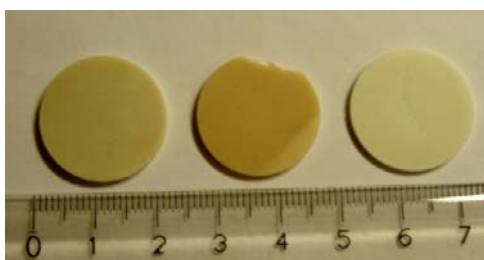
5. Resultater

Dette kapittelet vil ta for seg resultatene av SEM- EDS- og XRD-analysen av de fremstilte prøvene. Deretter vil resultatene fra den elektriske karakteriseringen presenteres: Impedansspektroskopi og målinger ved konstant frekvens som funksjon av $1/T$, $p(\text{H}_2\text{O})$ og $p(\text{O}_2)$. Når defektstrukturen i materialet omtales vil det for enkelhetsskyld benyttes symbolene for oksygenvakanser, $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$, og hydroksiddefekter, $[\text{OH}_\text{O}^\bullet]$, fremfor symbolene for pyrofosfatgrupper, $[(\text{P}_2\text{O}_7)_{2\text{PO}_4}^{\bullet\bullet}]$ og hydrogenfosfatgrupper, $[(\text{HPO}_4)_{\text{PO}_4}^\bullet]$.

5.1 Karakterisering av mikrostruktur og krystallstruktur

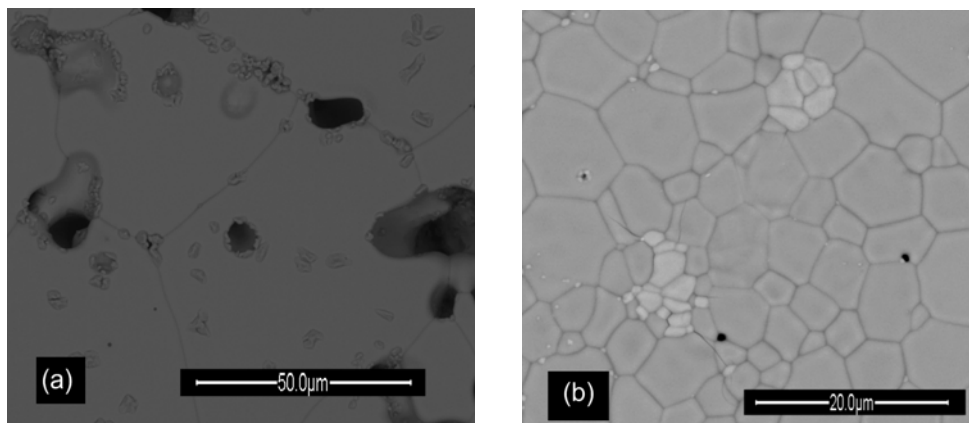
5.1.1 Tofaseprøver

SEM-analysen avdekket sekundærfaser i BLP2, BLP4 og BLP6, prøver laget med syntese-metode 1 og 2. Disse ble detektert etter polering og påfølgende termisk etsing, og i Figur 5.1 vises et fotografi av prøvene etter slik behandling, der det fremgår at tofaseprøvene hadde ulike fargenyanser. Énfaseprøvene fremstod på sin side som hvite, og det kan derfor tenkes at det er sekundærfasen som gir opphav til fargene. Forskjellig tetthet i tofaseprøvene kan være forklaringen på at fargene hadde noe ulike nyanser.



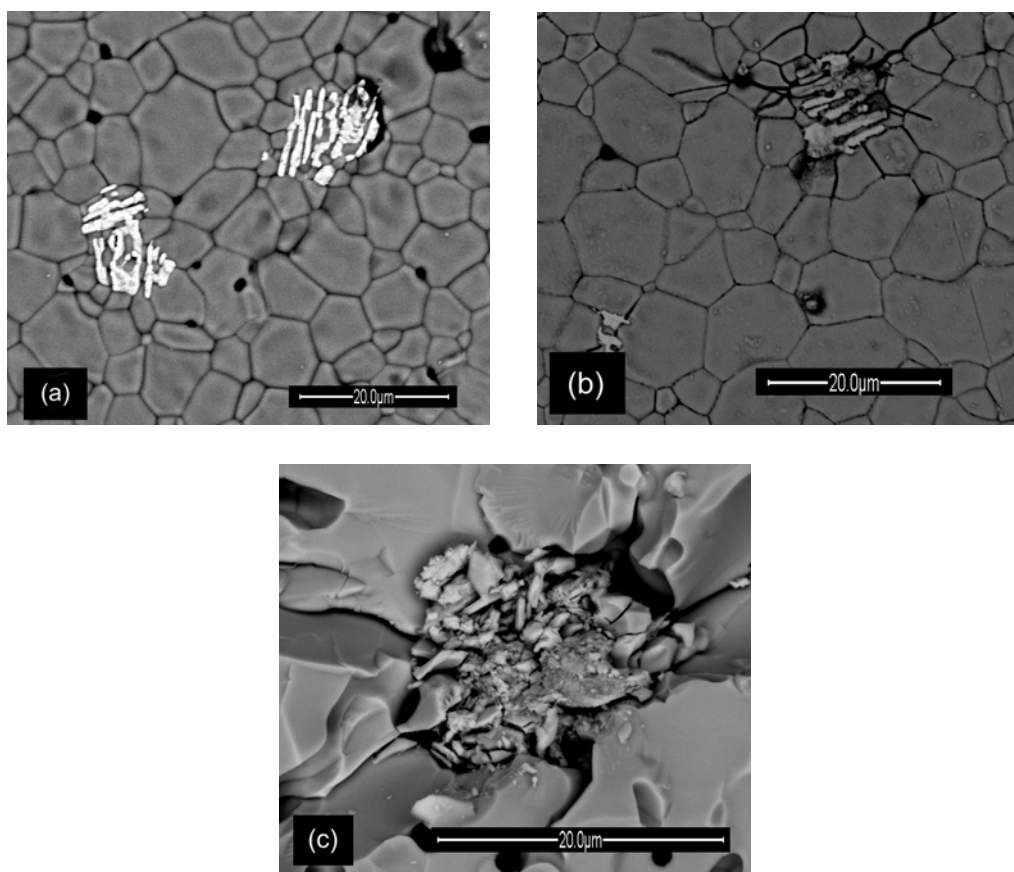
Figur 5.1: fotografi av BLP4, BLP2 og BLP6 (fra venstre mot høyre) etter sintring, polering og termisk etsing.

Morfologien til sekundærfasen var av ulik natur i de forskjellige prøvene, og dette er illustrert i Figur 5.2 der BLP2 (a) og BLP6 (b) er avbildet med SEM. I BLP2 er kornene tilhørende hovedfasen ($\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$) meget store, og kornene tilhørende sekundærfasen befinner seg oppå disse og langs korngrensene deres. I BLP6 opptrer sekundærfasen i form av individuelle, store korn i klynger i bulk.



Figur 5.2: BLP2 (a) og BLP6 (b). Begge bildene er tatt i ESEM-modus med detektoren for tilbakespredte elektroner. Prøvene er polert og termisk etset. Områdene som fremstår som mørke er porer.

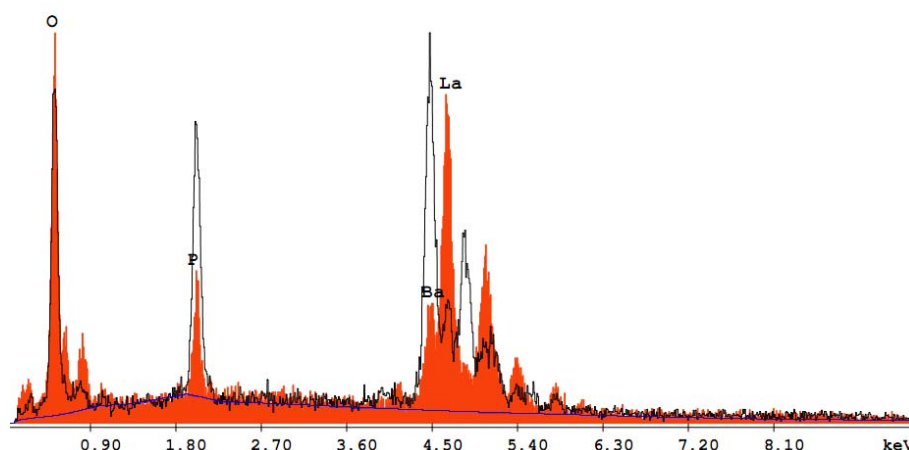
I Figur 5.3 (a) er en tredje prøve, BLP4, avbildet. I denne prøven har sekundærfasen enda en annen morfologi, og den ser ut til å være litt smurt ut over overflaten av prøven. Bildet av bruddflaten til prøven (Figur 5.3 (c)) viser at fasen også befinner seg i bulk.



Figur 5.3: BLP4 etter termisk etsing (a), etter kjemisk etsing (b) og av bruddflaten (c). Alle bildene er tatt i ESEM-modus med detektoren for tilbakespredte elektroner.

Hva den eksakte sammensetningen til sekundærfasen observert i de ulike prøvene er, og om det i det hele tatt er den samme fasen, er imidlertid usikkert. Sekundærfasene fremstår i alle SEM-bildene som lyse (bildet av BLP2 har imidlertid lite kontrast, noe som gjør det vanskelig å avgjøre fargen). Det er derfor rimelig å anta at sekundærfasen inneholder mindre fosfor, om noe, enn hovedfasen.

EDS-analyse ble benyttet i tilknytning til SEM-undersøkelsene og i Tabell 5.1 presenteres resultatet fra denne analysen. Spot-funksjonen er blitt benyttet på sekundærfasene for å bestemme sammensetningen av disse, og av tabellen fremgår det at de er lantanrike sammenlignet med hovedfasen. Figur 5.4 viser et røntgenspekter der sammensetningen til hovedfasen og sekundærfasen i BLP4 sammenlignes kvalitativt.



Figur 5.4: Røntgenspekter der sammensetningen i bulk (hvitt) er sammenlignet med sammensetningen i sekundærfasen (rødt) i BLP4.

Tabell 5.1: Relativt forhold mellom kationer i sekundærfasen, analysert med EDS. Nederste rad (BLP) er inkludert for sammenligning, og viser den nominelle sammensetningen til bulk, uten å ta hensyn til eventuell doping.

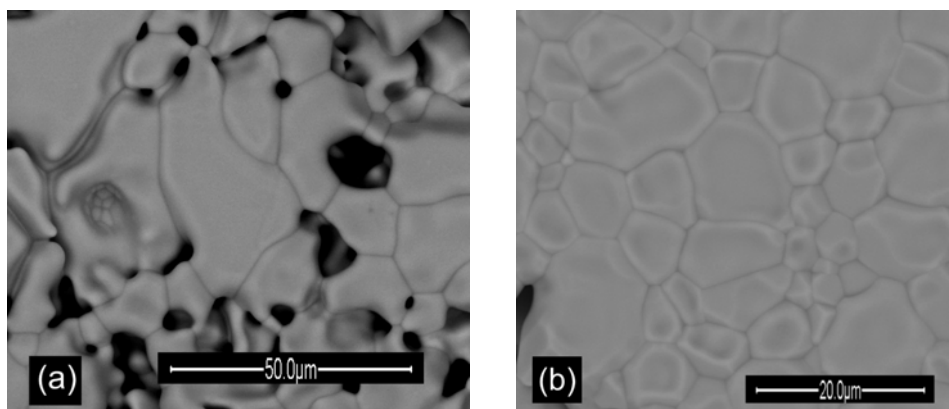
Prøve	P	Ba	La
BLP2	2,5	1	2
BLP6	2,5	1	4
BLP4	1	1	4,5
BLP	3	3	1

Det er imidlertid knyttet visse svakheter til EDS-analyse. Dette er ikke en nøyaktig metode for å kvantifisere sammensetningen av ulike faser uten en grundig kalibrering på forhånd. Dessuten vil tykkelsen på sekundærfasen, i tillegg til akselerasjonsspenningen til

elektronstrålen, ha en innvirkning på hvorvidt det røntgensignalet som detekteres utelukkende stammer fra den fasen man er ute etter, eller om gjennomslag fra fasen under også bidrar til røntgensignalet. En høy akselerasjonsspenning vil trenge dypere ned i prøven og øke risikoen for gjennomslag. Samtidig er det nødvendig med en relativt høy akselerasjonsspenning for at oppløsningen kan bli stor nok til at K-linjene til de lette atomene – i dette tilfellet fosfor – kan skilles fra L-linjene til de tunge atomene lantan og barium. Et annet problem er knyttet til bruken av spot-funksjonen på små områder, fordi man får en drift i elektronstrålen som funksjon av tid. I tillegg vil toppene til barium- og lantanelektronene overlappe i noen grad i spekteret, som observert i Figur 5.4, fordi deres bindingsenergier er av samme størrelsesorden.

EDS-dataene tolkes på bakgrunn av dette primært kvalitativt, og det konkluderes foreløpig kun med at man har å gjøre med en fase som er lantanrik sammenlignet med $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. Det kan spekuleres i om sekundærfasen detektert i BLP4 er La_2O_3 . Figur 5.3(b) viser BLP4 etter kjemisk etsing med 0,1 M salpetersyre. La_2O_3 er løselig i fortynnet syre. Om sekundærfasen hadde vært denne forbindelsen, kunne man derfor forventet at den gikk i oppløsning, hvilket det også kan se ut til at den er i ferd med å gjøre.

I syntesen av prøvene fungerte den siste temperaturbehandlingen som en kombinasjon av kalsinering og sintring. Å gjøre syntesen på denne måten – det vil si ikke å sørge for at pulveret er faserent før sintring – kan være en fordel for å redusere potensiell avdampning av reaktanter, men samtidig løper man en større risiko for at det befinner seg ureagerte reaktanter i prøven. På bakgrunn av dette, og at Sharova et al. [4] detekterte $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ i strontiumdopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, kan det tenkes at det er en treg kinetikk i reaksjonen mellom reaktantene som er årsaken til at faserenhet ikke ble oppnådd. BLP6 og BLP8 ble derfor knust ned og sintret på nytt ved 1500 °C. Etter dette ble sekundærfasene ikke lenger detektert som det fremgår av bildene i Figur 5.5 (jmf. Figur 5.2).



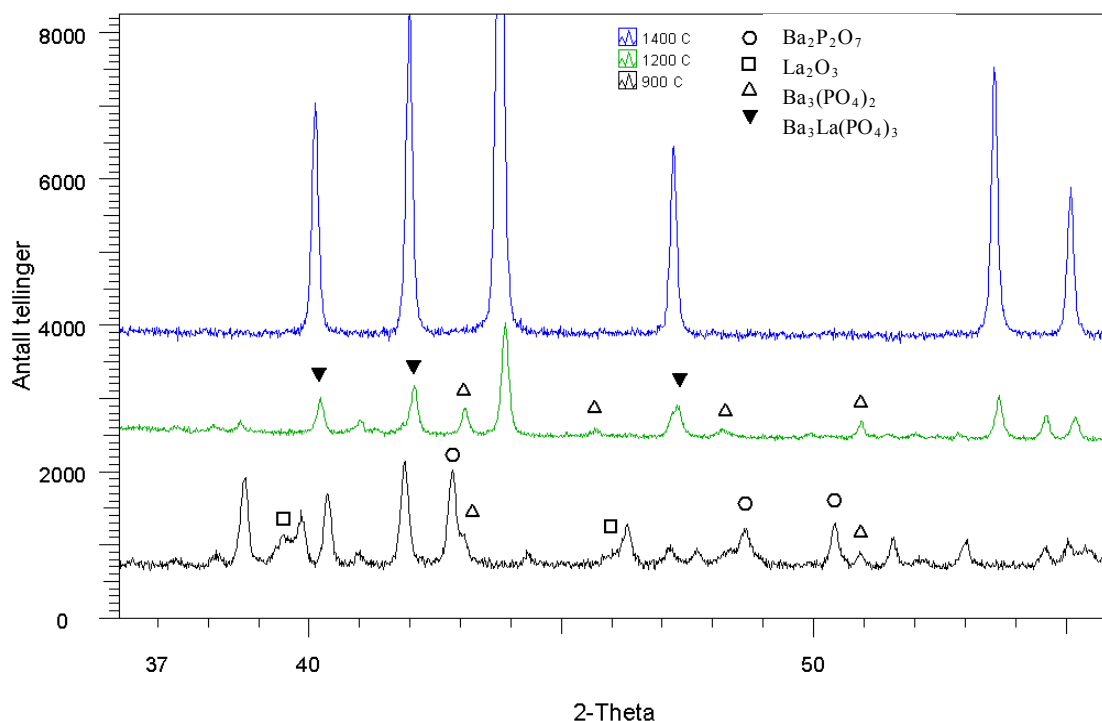
Figur 5.5: BLP2 (a) og BLP6 (b) etter å ha blitt sintret ved 1500 °C. Bildene er tatt i ESEM-modus med detektoren for tilbakespredte elektroner. Områdene som fremstår som mørke er porer.

Diffraktogrammene etter ulike kalsineringsstemperaturer ble studert for å undersøke hvilke ureagerte sekundærfaser det i så fall kunne være snakk om. Diffraktogrammene for BLP4 og BLP6, laget med henholdsvis syntesemetode 1 og 2, er vist i Figur 5.6 og Figur 5.7, hvor utvalgte representative reflekser for de ulike fasene er markert. I Tabell 5.2 fremstilles skjematisk hvilke faser som ble detektert ved de ulike temperaturene.

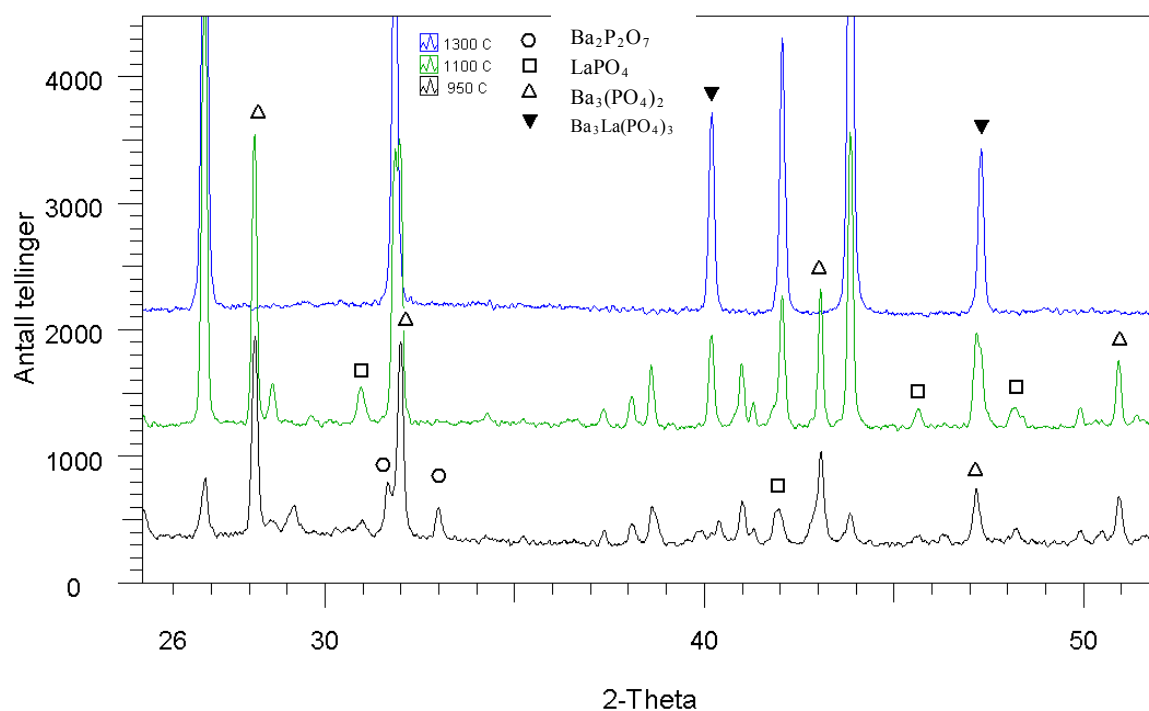
Tabell 5.2: Faser detektert med XRD som funksjon av temperatur i BLP4 og BLP6. $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ er forkortet BLP.

BLP4 / Metode 1		BLP6 / Metode 2	
Temperatur	Detekterte faser	Temperatur	Detekterte faser
900 °C	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, La_2O_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	950 °C	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, LaPO_4
1200 °C	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BLP	1100 °C	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, LaPO_4 , BLP
1400 °C	BLP	1300 °C	BLP

Diffraktogrammene viser ingen sekundærfaser etter sintring, hvilket innebærer at konsentrasjonen av sekundærfasen trolig er under ca. 3 vekt%. De bariumrike fasene gir markante reflekser ved alle temperaturer, men det er ingen lantanrike faser som utmerker seg ved de høyeste temperaturene for begge metodene. LaPO_4 har tydelige reflekser ved 1100 °C i Metode 2, men detekteres ikke i Metode 1.



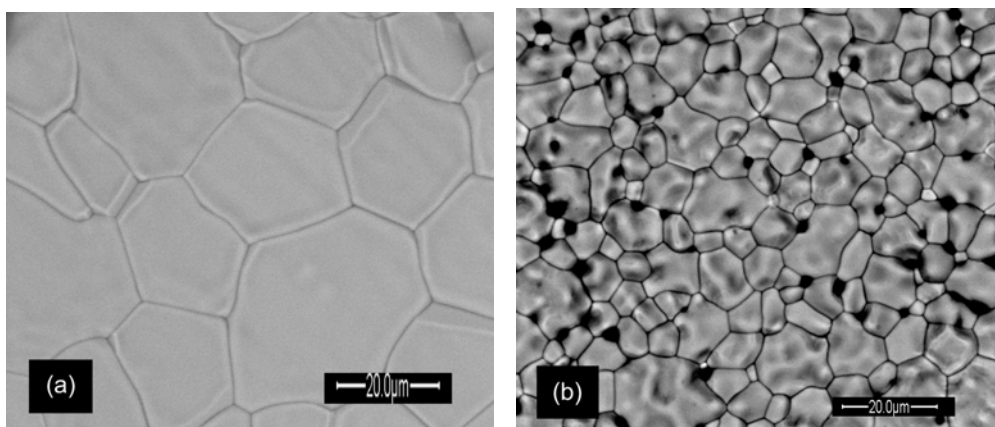
Figur 5.6: Røntgendiffraktogrammer for BLP4 etter ulike kalsineringsstemperaturer. Utvalgte representative reflekser for de ulike detekterte fasene er markert.



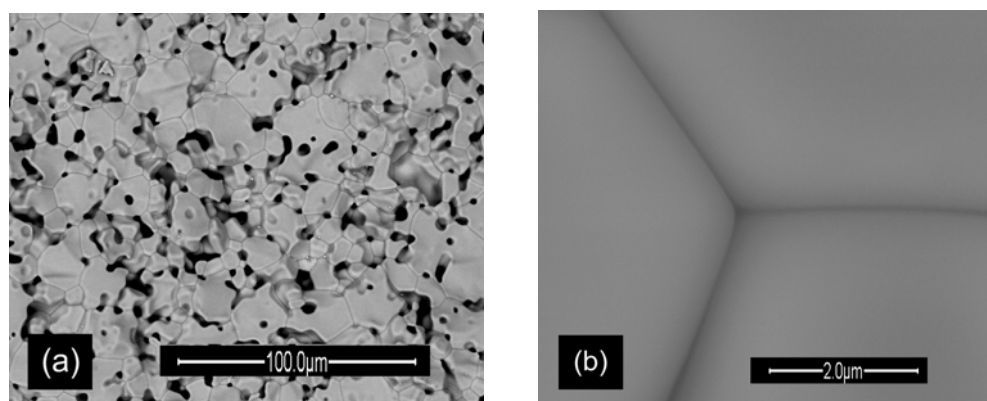
Figur 5.7: Røntgendiffraktogrammer for BLP6 etter ulike kalsinerings temperaturer. Utvalgte representative reflekser for de ulike detekterte fasene er markert.

5.1.2 Enfaseprøver

Etter hva som har kunnet bedømmes med de tilgjengelige målemetodene, har tre prøver blitt syntetisert faserene. BLP1 er udopet og laget med syntesemetode 1. BLP3 har også blitt laget med denne metoden, og den er strontiumdopet. Begge er avbildet i Figur 5.8. BLP7 ble laget med syntesemetode 2 og er bariumdopet, avbildet i Figur 5.9. I Figur 5.9 (b) kan korn grensene tas nærmere i øyensyn, og disse ser "rene" ut. For å kunne si med sikkerhet om det befinner seg noen sekundærfaser langs korn grensene må imidlertid andre teknikker som TEM, benyttes.



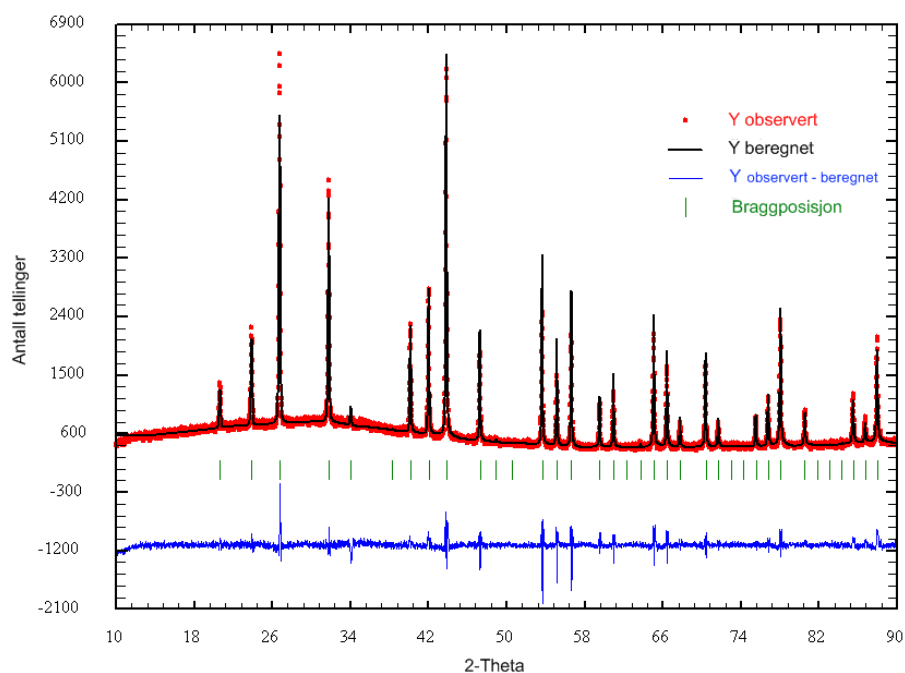
Figur 5.8: Udopet prøve BLP1 polert og termisk etset (a) og 2 mol % Sr-dopet prøve BLP3 etter sintring (b). Begge bildene er tatt i ESEM-modus med detektoren for tilbakespredte elektroner.



Figur 5.9: Bruddflate (a) og korngrænse (b) for BLP7. Begge bildene er tatt i ESEM-modus og (a) med detektoren for tilbakespredte elektroner, mens i (b) er bildet fra denne detektoren lagt over bildet tatt med detektoren for sekundærelektroner (mix-funksjon).

For å kunne sammenligne celleparameteren til énfase- og tofaseprøver ble det gjort Le Bail-tilpasning på diffraktogrammene til BLP3, BLP7 og BLP4. Disse verdiene ble også sammenlignet med litteraturverdier for nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ [18] og 2 mol% Sr-dopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ [4], forkortet henholdsvis BLP og BSLP i Tabell 5.3. Alle celleparametrene overensstemmer godt med litteraturverdien for nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, men ettersom Sr^{2+} og Ba^{2+} har større ioneradius enn La^{3+} ville det vært mer naturlig om celleparameteren til de akseptordopede prøvene ble noe større, slik det er rapportert for BSLP. På den annen side er dopantkonsentrasjonen lav, og det er ikke sikkert at substitusjonen vil gi noe utslag på celleparameteren.

Figur 5.10 viser diffraktogrammet til BLP7 etter at det observerte mønsteret har blitt tilpasset Braggposisjonene generert av FullProf [46]. Det kan observeres at for enkelte av Braggposisjonene detekteres det ikke noen topper, og det skyldes at intensiteten til disse refleksene er så lav at de blir en del av bakgrunnsstøyen.



Figur 5.10: Diffraktogrammet for BLP7 etter Le Bail-tilpasning. Braggposisjonene er generert fra romgruppen I-43d.

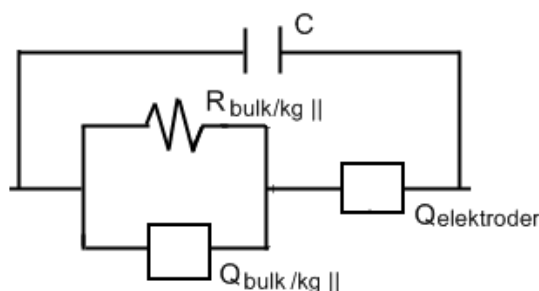
Tabell 5.3: Celleparameter funnet med Le Bail-metoden.

Prøve	$a / \text{\AA}$
BLP3	10,515(1)
BLP7	10,523(1)
BLP4	10,522(2)
BSLP [4]	10,543(8)
BLP [18]	10,5241(5)

5.2 Elektriske målinger

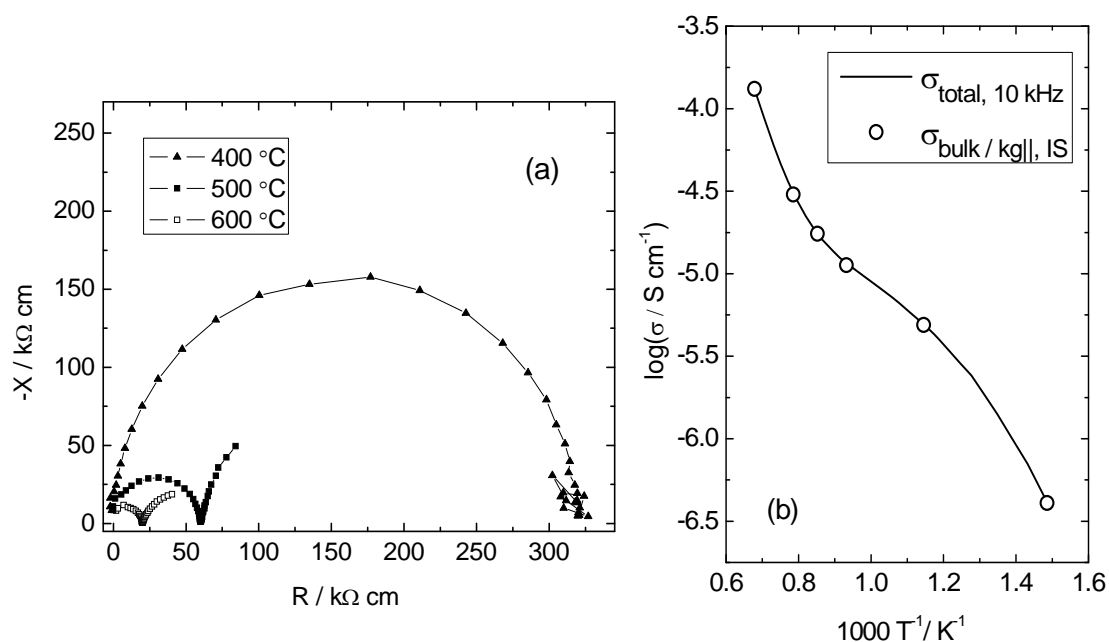
5.2.1 Impedansspektroskopi

Prøvenes ledningsevne ble undersøkt med impedansspektroskopi ved ulike målebetingelser for å kartlegge spesifikk bulk- og korn grensemotstand i materialet, og for å undersøke hvorvidt man karakteriserte bulk eller korn grenser ved ledningsevne målingene gjort ved 10 kHz. Alle impedansspektre tatt opp for samtlige prøver i denne oppgaven utviste en halvsirkel ved høye frekvenser som startet i origo, og tidvis deler av en halvsirkel ved lavere frekvenser (eksemplifisert i Figur 5.12 venstre). Når tilstrekkelig mye av det lavfrekvente bidraget kom til syne ved høye temperaturer, kunne impedansspektrene tilpasses ekvivalentkretsen $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$, der (R_iQ_i) betegner en parallellkobling av en motstand og et konstant-fase-element (CPE). Ved tilfeller der man bare så litt av det lavfrekvente bidraget, var det mer hensiktsmessig å bare tilpasse spekteret til $(R_1Q_1)Q_2$. Spektrene ble tilpasset ved hjelp av programmet *EQC* [51]. Ekvivalentkretsen som ble brukt i tilpasningen, er skissert i Figur 5.11, der C representerer den parasittiske kapasitansen fra multiplekseren og målecellen.



Figur 5.11: Ekvivalentkrets benyttet i tilpasningen av impedansspektrene ved lav temperatur.

Den geometriske kapasitansen kunne beregnes ved å benytte ligning (2.34) og resultatene er presentert i Tabell 5.4. Det høyfrekvente bidraget viser kapasitanser i samme størrelsesorden som den typiske geometriske kapasitansen til bulk, eller bulk og parallelle korn grenser (jmf. kapittel 2.5.3), mens det lavfrekvente bidraget viser kapasitanser typiske for bidraget fra elektrodeprosesser. For spekteret ved 400 °C preges det lavfrekvente bidraget av støy og kan følgelig ikke dekonvolutes. De øvrige elektriske målingene ble gjort ved en frekvens på 10 kHz, og dette målepunktet lå alltid innenfor den første halvsirkelen, noe som betyr at den målte ledningsevnen reflekterer ledningsevnen til bulk, eller bulk og parallelle korn grenser. Dette er illustrert i Figur 5.12 (b), der den spesifikke ledningsevnen beregnet fra impedansspektroskopi (IS) er sammenlignet med ledningsevnen målt ved konstant frekvens.



Figur 5.12 Eksempler på impedansspektre tatt opp ved ulike temperaturer (a) og spesifikk ledningsevne beregnet fra IS sammenlignet med ledningsevnen målt ved konstant frekvens (b). Målingene er gjort på prøven BLP7.

Tabell 5.4: Resultat av tilpasningen av impedansspektrene presentert i Figur 5.12.

Temperatur / °C	$R_1 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}$	$C_1 /$ pF cm^{-1}	ϵ_r	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}$	$C_2 /$ $\mu\text{F cm}^{-1}$
400	321,0	0,31	3,5	-	-
500	59,7	0,19	2,2	-	1,1
600	19,8	0,28	3,2	64,3	0,9

Den relative dielektriske konstanten til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ har blitt undersøkt under 350 °C av Szuszkiewicz et al. [52], og denne ligger på 5-10 og er i overensstemmelse med de beregnede verdiene.

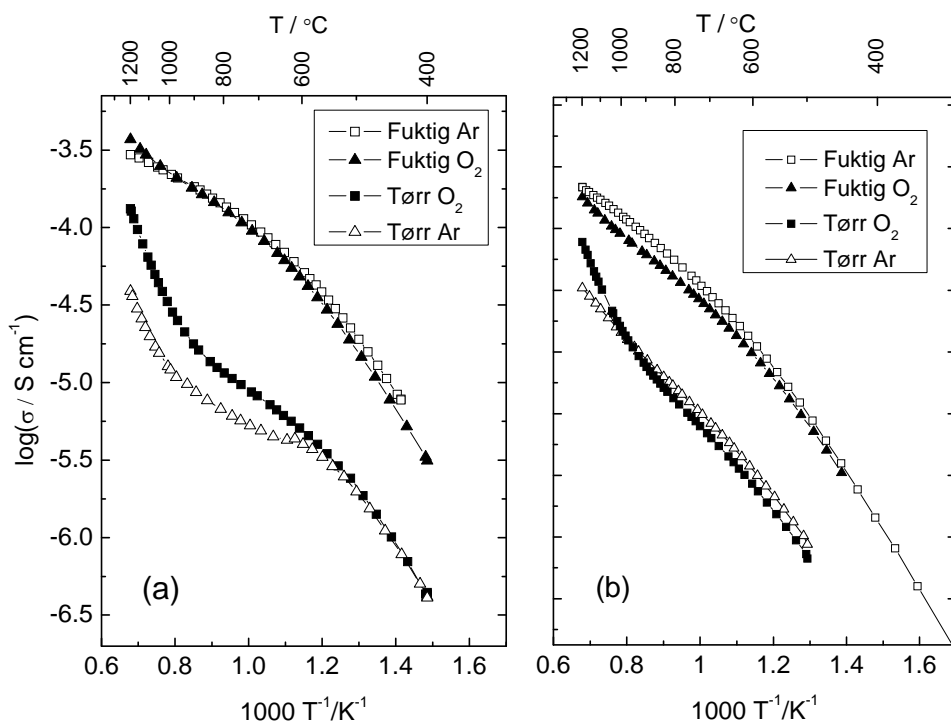
5.2.2 Elektrisk karakterisering av akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$

I det følgende vil resultatene fra den elektriske karakteriseringen av BLP3 og BLP7 presenteres. Disse prøvene er akseptordopet med henholdsvis strontium og barium, og de er fremstilt med Metode 1 og 2.

Figur 5.13 viser totalledningsevnen til BLP7 (a) og BLP3 (b) som funksjon av invers temperatur i tørr og fuktig oksygen og argon. Ledningsevnen i BLP7 øker med økende

$p(\text{H}_2\text{O})$ både i argon og i oksygen. I fuktig atmosfære observeres det ingen $p(\text{O}_2)$ -avhengighet før over $\sim 1100^\circ\text{C}$, der ledningsevnen i oksygen er noe høyere enn i argon. I tørre atmosfærer observeres det at ledningsevnen får en $p(\text{O}_2)$ -avhengighet allerede ved 600°C .

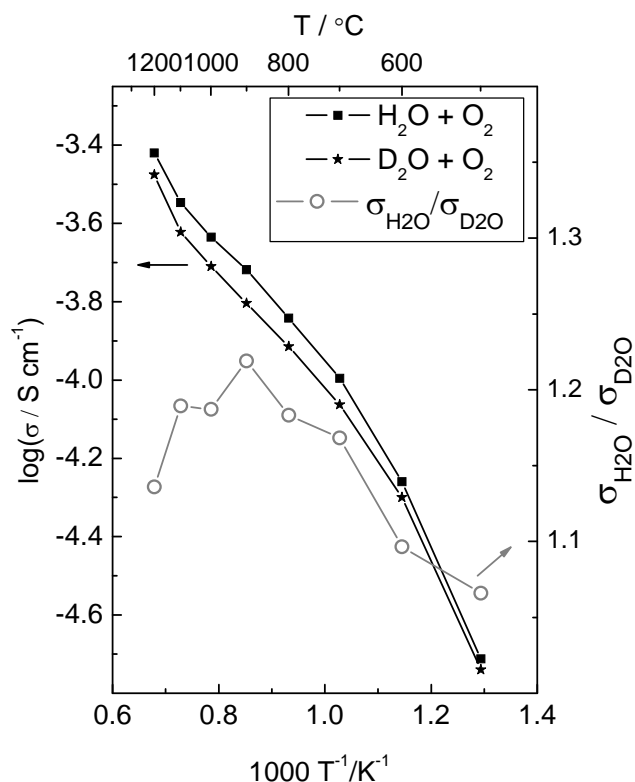
Ledningsevnetrendene til BLP3 ligner trendene til BLP7, men her får ikke ledningsevnen noen $p(\text{O}_2)$ -avhengighet før ved rundt 1000°C i tørre atmosfærer. Ledningsevnen i argon er tilsynelatende noe høyere enn ledningsevnen i oksygen ved respektive $p(\text{H}_2\text{O})$, men dette tilskrives at målingene ble gjort på forskjellige tidspunkt og at prøvens ledningsevne ikke var helt stabil. Ledningsevnen til BLP3 ble forsøkt målt i reduserende atmosfære, med det resultat at prøven dekomponerte. Det utelukkes ikke at materialet hadde tålt en mer moderat reduserende atmosfære, men denne sjansen ble ikke tatt i målingene på BLP7. De laveste $p(\text{O}_2)$ som målinger har blitt gjort ved, er derfor ca. 1×10^{-5} atm.



Figur 5.13: Totalledningsevne som funksjon av invers temperatur i tørr og fuktig oksygen og argon for prøvene BLP7 (a) og BLP3 (b). Målingene har blitt gjort med en avkjølingshastighet på $12^\circ\text{C}/\text{time}$. Det kan merkes at den faktiske ledningsevnen i prøvene forventes å være noe høyere enn den som oppgis i figuren fordi det ikke er blitt korrigert for porøsitet, se ligning (4.2).

BLP7s ledningsevne i H_2O - og D_2O -fuktet O_2 er presentert i Figur 5.14 sammen med isotopeffekten. Det fremgår at det er en isotopeffekt ved 1200°C og at denne når et

maksimum ved 900 °C, før den synker og blir nesten neglisjerbar ved 500 °C. Disse målingene har blitt gjort ved å foreta isotoputveksling ved de respektive temperaturer for deretter å vente på likevekt. Slik reduseres usikkerheten knyttet til mulig dekomponering og andre eventuelle prosesser som kan forventes å forandre materialets ledningsevne med variasjon i temperatur.



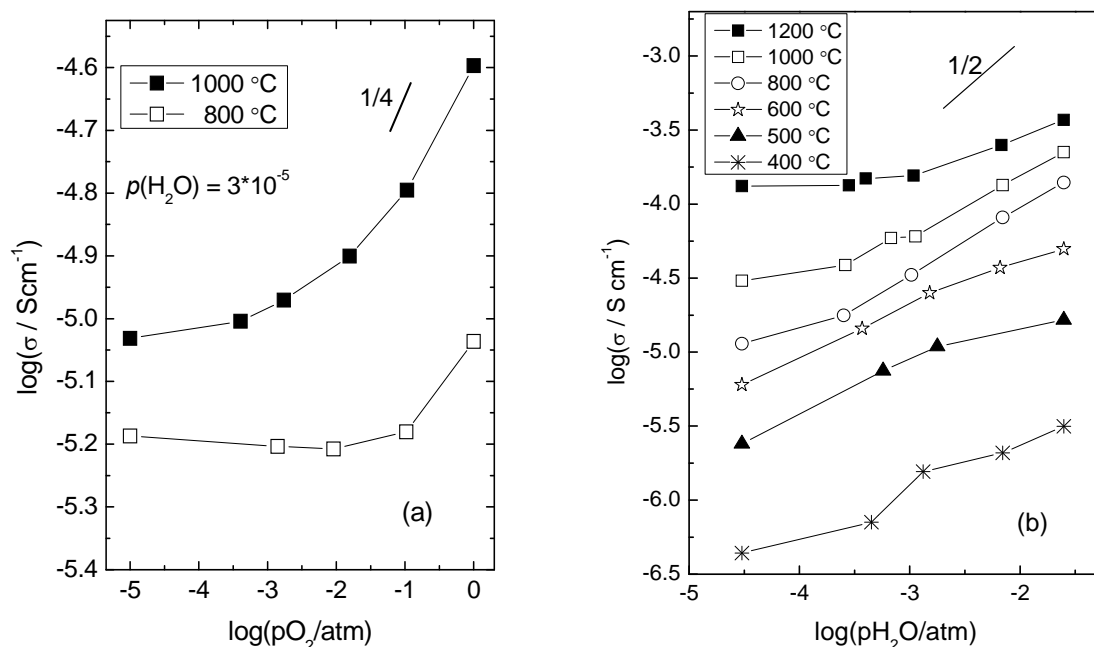
Figur 5.14: Ledningsevnen til BLP7 i H₂O- og D₂O-fuktet O₂ og isotopeffekten ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}}/\sigma_{\text{D}_2\text{O}}$) som funksjon av invers temperatur.

Det er nå naturlig å anta at den dominerende ioniske defekten i fuktig atmosfære er protoner. Dette på bakgrunn av både isotopeffekten, som vitner om protonledningsevne (i alle fall over 600 °C), og på bakgrunn av at kurven får en avbøyning som er typisk for protonledningsevne. Dette skyldes den eksoterme naturen til hydratiseringsreaksjonen, omtalt nærmere i kapittel 1.2. Etterhvert som materialet dehydratiseres med stigende temperatur, ser det ut til at elektronhull bidrar gradvis mer til totalledningsevnen, jmf. ledningsevnenes $p(\text{O}_2)$ -avhengighet.

For ladningsbærersituasjonen i tørr atmosfære foreslås følgende bilde: Avbøyningen av kurvene til BLP7 ved 600 °C minner om dehydratiseringen som observeres under fuktige betingelser – men da ved høyere temperaturer – og derfor er det nærliggende å tro at ledningsevnen ved lave temperaturer domineres av protoner også under tørre betingelser. Fra

600 °C observeres det en overgang fra protoner til elektronhull og en annen ionisk ladningsbærer som det er rimelig å anta er oksygenvakanser.

Målinger av isobarer gir altså et oversiktsbilde over hvilke ladningsbærere som dominerer totalledningsevnen i ulike atmosfærer, men ved i tillegg å måle isotermer som funksjon av $p(\text{O}_2)$ og $p(\text{H}_2\text{O})$ (se Figur 5.15), oppnår man et større grunnlag for å tilskrive en defektstruktur til materialet, samtidig som man får innblikk i hvilke defekter som dominerer elektronøytralitetsbetingelsen. I det følgende vil det utelukkende presenteres målinger av isotermer for prøven BLP7, men det er også blitt målt enkelte $p(\text{H}_2\text{O})$ og $p(\text{O}_2)$ -avhengigheter for BLP3 som i grove trekk viser de samme trendene.



Figur 5.15: Totalledningsevnen til BLP7 som funksjon av $p(\text{O}_2)$ i tørr atmosfære (a), og som funksjon av $p(\text{H}_2\text{O})$ når $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ (b).

Figur 5.15 (a) viser ledningsevnnens $p(\text{O}_2)$ -avhengighet målt ved 800 og 1000 °C i tørre atmosfærer. Disse bekrefter at totalledningsevnen øker med økende $p(\text{O}_2)$, og det kan observeres at den nærmer seg en oksygentrykkavhengighet på $p(\text{O}_2)^{1/4}$ ved de høyeste $p(\text{O}_2)$. Ved de laveste $p(\text{O}_2)$ (gitt av argon) flater ledningsevnen ut, og dette anses derfor å være et ionisk regime.

Figur 5.15 (b) viser totalledningsevnnens $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet målt ved ulike temperaturer. Likevektene ved de laveste temperaturene var svært trege, og det er derfor knyttet en viss usikkerhet til enkelte av punktene ved særlig 400 °C. Den kvalitative trenden synes allikevel klar: Ved temperaturer til og med 600 °C flater vanndampavhengighetene ut ved høye

$p(\text{H}_2\text{O})$. Over denne temperaturen stiger totalledningsevnen med stigende $p(\text{H}_2\text{O})$ og nærmer seg en avhengighet på $p(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$. Utflatningen av kurvene ved lave $p(\text{H}_2\text{O})$ og høye temperaturer skyldes at elektronhull, eller en kombinasjon av oksygenvakanser og elektronhull, også bidrar til totalledningsevnen.

Defektstrukturen beskrevet i kapittel 2.2.6 (Modell 1) blir nå naturlig å tilskrive $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. I denne modellen kompenseres akseptordopanten av oksygenvakanser og protoner, hvilket gir opphav til to begrensende defektsituasjoner: Når $[v_o^{\bullet\bullet}] \gg [OH_o^{\bullet}]$ blir protonledningsevnen proporsjonal med $p(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$, mens når $[v_o^{\bullet\bullet}] \ll [OH_o^{\bullet}]$ blir den uavhengig av $p(\text{H}_2\text{O})^0$. Totalledningsevnenes vanndampavhengighet varierer fra å være proporsjonal med $p(\text{H}_2\text{O})^{0.2}$ ved 500 °C, til å bli proporsjonal med $p(\text{H}_2\text{O})^{0.4}$ ved 1000 °C, og dette indikerer at det eksperimentelle vinduet målingene er blitt utført i, dekker denne overgangen mellom de to begrensende defektsituasjonene. Dette betyr igjen at protonene blir majoritetsdefekter ved tilstrekkelig lave temperaturer og høye $p(\text{H}_2\text{O})$, mens de ellers er minoritetsdefekter.

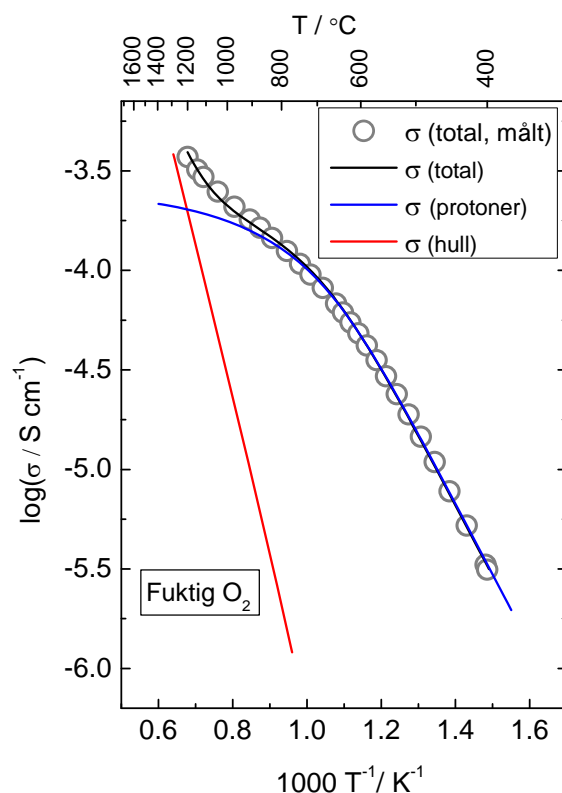
Elektronhull er minoritetsdefekter i denne modellen, men ved tilstrekkelig høye temperaturer forventes det at de vil dominere ledningsevnen fordi mobiliteten til elektroniske defekter er mye høyere enn mobiliteten til ioniske. I regimer der oksygenvakanser kompenserer akseptoren, har elektronhullenes ledningsevne en $(p(\text{O}_2)^{1/4})$ -avhengighet (jmf. Figur 2.1).

På grunnlag av at ledningsevnen ved de laveste temperaturene i fuktig atmosfære viser Arrheniustype temperaturoppførsel, og med støtte i den tidligere uttrykte tolkningen av isothermene, kan aktiveringsenergien forventes å representere mobilitetsentalpien til protonene ($\Delta H_{mob}(\text{H}^+)$), se kapittel 2.3. Denne er, på måten beskrevet i ligning (2.25) og ved hjelp av lineærtilpasning, funnet å være 75 kJ/mol.

Parametere for termodynamikk og transport

Totalledningsevnenes temperaturavhengighet i fuktig oksygen ble tilpasset en modell der protoner dominerer totalledningsevnen ved lavere temperaturer, før den også får et bidrag av elektronhull ved høye temperaturer. Det kan spekuleres i hvorvidt oksygenvakanser bidrar til totalledningsevnen i overgangsregimet mellom protoner og elektronhull. På bakgrunn av at det er blitt påvist en isotopeffekt opp til 1200 °C ble det imidlertid ansett som sannsynlig at protoner er den dominerende ioniske ladningsbæreren ved alle temperaturer i fuktig atmosfære. Konsentrasjonen av akseptordopanten ble holdt konstant og lik 2 mol %.

Programmet *Tablecurve 2D* [53] ble benyttet i selve tilpasningen, og ligningssettet er gitt i Appendix 2. I Figur 5.16 sees tilpassede partiellledningsevner til protoner og elektronhull, sammen med målt og tilpasset totalledningsevne.



Figur 5.16: Totalledningsevne og partielle ledningsevner for elektronhull og protoner. De heltrukne linjene er modellerte ledningsevnekurver.

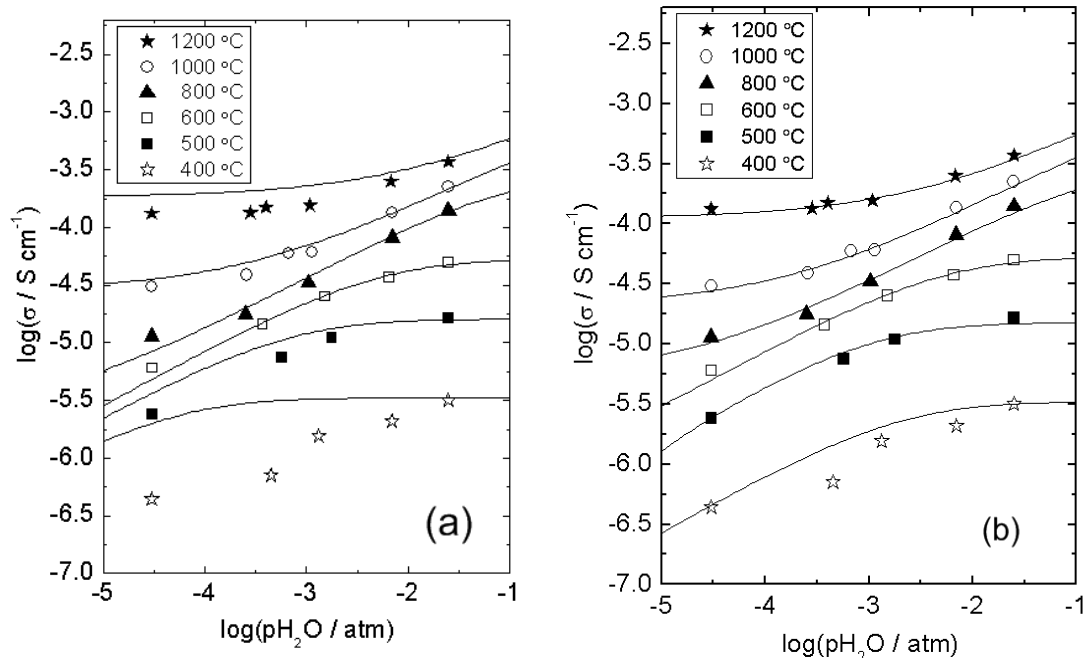
I Tabell 5.5 presenteres parametrene tilpasningen av totalledningsevnen ga. Uttrykket for p-ledningsevnen inneholder $K^*(v_o^{\bullet\bullet})u_0(h^{\bullet})$, og dette leddet kan ikke deles opp ytterligere i tilpasningen fordi elektronhull aldri blir dominerende defekter. Hydratiseringsentropien, ΔS_{Hydr} , pleier for protonledende oksider typisk å ligge på -120 ± 40 J/mol K, som antas å tilsvare entropiforandringen ved tap av ett gassmolekyl [54], jmf. ligning (2.12). ΔS_{Hydr} fikk derfor variere innen dette intervallet i tilpasningen.

Tabell 5.5: Tilpassede parametre fra ledningsevners temperaturavhengighet i fuktig atmosfære. Usikkerheten som oppgis er standardavviket.

$\Delta S_{Hydr} /$ J(molK) ⁻¹	$\Delta H_{Hydr} /$ kJmol ⁻¹	$\Delta H_{mob}(H^+) /$ kJmol ⁻¹	$u_0(H^+) /$ cm ² K(Vs) ⁻¹	$K^*(v_o^{\bullet\bullet})u_0(h^{\bullet}) /$ cm ² K(Vs) ⁻¹	$\Delta H^* /$ kJmol ⁻¹
-109 ± 9	-113 ± 10	74 ± 1	113 ± 26	5500 ± 4000	157 ± 44

Parametrene oppgitt i Tabell 5.5 ble benyttet til å modellere hvordan vanndamp-avhengigheten ville sett ut hvis totalledningsevnen var gitt av protoner og elektronhull ($\sigma_{Tot} = \sigma_{OH_o^{\bullet}} + \sigma_{h^{\bullet}}$) ved alle $p(H_2O)$. I Figur 5.17 (a) er disse sammenlignet med de målte

$p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighetene, og det kan observeres at ledningsevnen overestimeres noe ved lave $p(\text{H}_2\text{O})$ ved de fleste temperaturer.



Figur 5.17 (a): Modellerte vanndampavhengigheter (heltrukne linjer) der $\sigma_{\text{Tot}} = \sigma_{\text{OH}^*} + \sigma_h$. Verdiene oppgitt i Tabell 5.5 er benyttet. (b): Tilpassede vanndampavhengigheter (heltrukne linjer) der $\sigma_{\text{Tot}} = \sigma_{\text{OH}^*} + \sigma_{\text{vo}} + \sigma_h$. Parametrene tilknyttet protoner og elektronhull fikk variere innen konfidensintervallet oppgitt i Tabell 5.5.

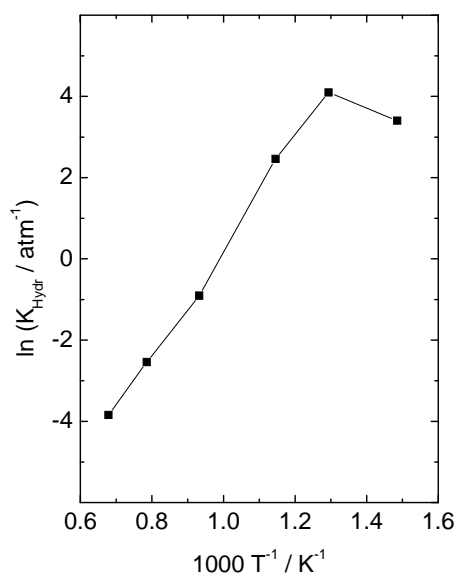
Et bidrag av oksygenvakanser til totalledningsevnen i tørre atmosfærer, på bekostning av elektronhull, vil kunne forventes å redusere ledningsevnen i tørre atmosfærer, da disse har lavere mobilitet enn elektronhull. Vanndampavhengighetene ble derfor tilpasset $\sigma_{\text{Tot}} = \sigma_{\text{OH}^*} + \sigma_h + \sigma_{\text{vo}}$, der parametrene funnet fra temperaturavhengigheten (Tabell 5.5) ble benyttet som utgangspunkt, og disse ble tillatt å variere innenfor den oppgitte usikkerheten. Likevektskonstanten for hydratiseringslikevekten, K_{Hydr} , benyttes i tilpasningen i stedet for ΔH_{Hydr} og ΔS_{Hydr} for å begrense antallet frie parametre noe. Tilpasningen er vist i Figur 5.17 (b), og de resulterende transportparametrene, også for oksygenvakansene, er presentert i Tabell 5.6.

I tilpasningen av vanndampavhengigheten ved 400 °C ga det ingen mening å tilpasse noen andre parametre enn K_{Hydr} da de ikke hadde noen innvirkning på kurvens form og derfor kunne ha en hvilken som helst verdi. Ved 500 °C gjaldt det samme for parametrene tilknyttet elektronhull.

Tabell 5.6: Tilpassede parametere fra vanndampavhengighetene. Usikkerheten som oppgis for gjennomsnittsverdien er et anslag basert på standardavvikene i Tabell 5.5 og spredningen mellom verdiene ved de ulike temperaturene i denne tabellen.

Temperatur / °C	K_{Hydr} / atm ⁻¹	$\Delta H_{mob}(H^+)/$ kJmol ⁻¹	$u_0(H^+) /$ cm ² K(Vs) ⁻¹	$K^*(v_o'')u_0(h)/$ cm ² K(Vs) ⁻¹	ΔH^* / kJmol ⁻¹	$u_0(v_o'') /$ cm ² K(Vs) ⁻¹	$\Delta H_{mob}(v_o) /$ kJmol ⁻¹
400	30,2	-	-	-	-	-	-
500	60,0	74	108	-	-	15	125
600	11,7	74	113	6380	155	23	104
800	0,40	74	118	6850	155	22	105
1000	0,08	73	118	4600	159	6	116
1200	0,02	74	120	4180	160	3	114
Gjennomsnitt	-	74 ± 2	115 ± 10	5502 ± 2000	157 ± 10	14 ± 20	113 ± 10

Ved å plotte K_{Hydr} mot $1/T$ (se Figur 5.18) får man et van't Hoff-plott, omtalt i kapittel 2.2.7, som ble benyttet til å bestemme ΔS_{Hydr} og ΔH_{Hydr} ved hjelp av lineærtilpasning. K_{Hydr} funnet for 400 °C er ikke inkludert i tilpasningen da denne verdien var svært avvikende. Dette kan skyldes de nevnte trege likevektene. ΔH_{Hydr} ble funnet å være -110 kJ/mol, mens $\Delta S_{Hydr} = -107$ J/molK, i god overensstemmelse med resultatene fra tilpasningen i Figur 5.16. Usikkerheten i disse verdiene anslås å være ± 10.



Figur 5.18: K_{Hydr} som funksjon av $1/T$ (van't Hoff-plott) der K_{Hydr} er funnet fra tilpasning av vanndampavhengighetene, se Tabell 5.6.

Tilpasningen av vanndampavhengighetene resulterer altså i gjennomsnittlige parametere for termodynamikk og transport som er i god overensstemmelse med de som ble funnet fra

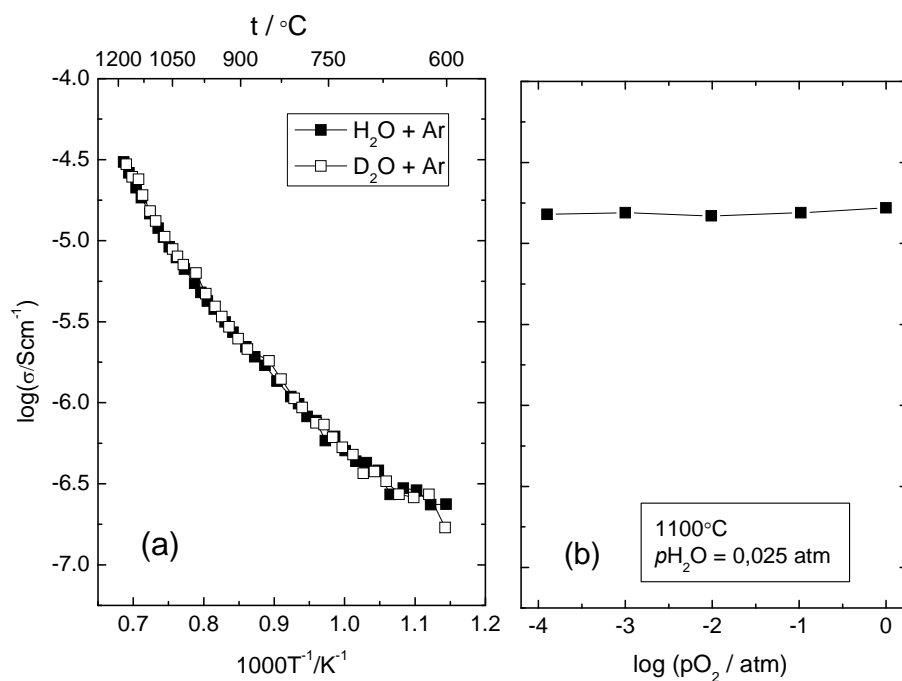
temperaturavhengigheten i fuktig atmosfære. I tillegg kan parametrene knyttet til transport av oksygenvakanser bestemmes fra vanndampavhengighetene. I kapittel 6 vil det refereres til de gjennomsnittlige verdiene oppgitt i Tabell 5.6, og de anslåtte usikkerhetene, når parametrene diskuteres.

5.2.3 Nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ og tofaseprøve

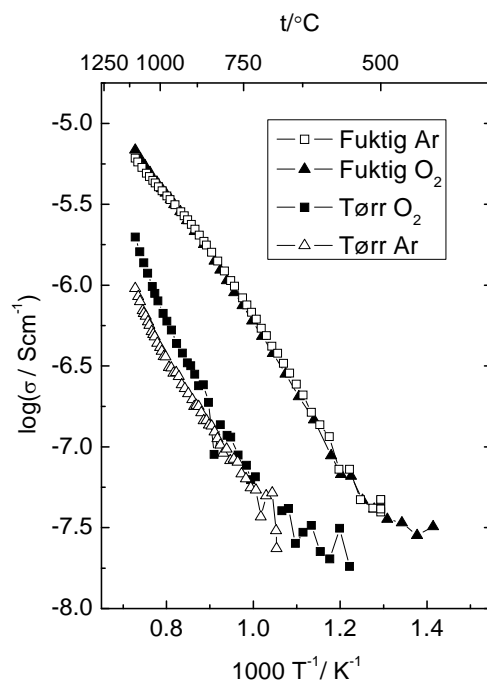
Resultater fra den elektriske karakteriseringen av BLP1 og BLP4 presenteres i dette avsnittet. BLP1 er nominelt udopet mens BLP4 er akseptordopet med barium. Det ble detektert en lantanrik sekundærfase i BLP4 før målingene. Disse prøvene er begge fremstilt med Metode 1.

Figur 5.19 (a) viser totalledningsevnen i BLP1 som funksjon av invers temperatur i H_2O - og D_2O -fuktet Ar, og det fremgår ingen isotopeffekt mellom 1200 og 600 °C. Under 600 °C begynte motstanden i prøven å overstige inngangsimpedansen i impedansspektrometeret som ble benyttet i målingene (HP 4192), og målingene ble derfor preget av støy under denne temperaturen. Figur 5.19 (b) viser totalledningsevnen som funksjon av $p(\text{O}_2)$ ved 1100 °C i fuktig atmosfære, og det fremgår at ledningsevns $p(\text{O}_2)$ -avhengighet er minimal. Det ble i tillegg målt totalledningsevne som funksjon av temperatur i tørre og fuktige atmosfærer i oksygen og argon, hvis kurver ikke er presentert, og disse bekrefter at ledningsevnen verken viste noen $p(\text{O}_2)$ - eller $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet. Totalledningsevnen var én til to størrelsesordener lavere enn ledningsevnen til BLP7 over det aktuelle temperaturintervallet.

Figur 5.20 viser totalledningsevnen i BLP4 som funksjon av invers temperatur i tørr og fuktig oksygen og argon. Målingene under 600-700 °C domineres av støy og er derfor ikke inkludert i figuren. Det observeres at ledningsevnen har en markert $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet og en liten $p(\text{O}_2)$ -avhengighet i tørre atmosfærer ved høye temperaturer. Generelt likner ledningsevnes temperaturavhengighet til BLP4, BLP3 og BLP7 på hverandre, selv om BLP4s ledningsevne er nesten to størrelsesordener lavere.



Figur 5.19: Totalledningsevne i BLP1 som funksjon av invers temperatur (a) og $p(\text{O}_2)$ (b). Temperaturavhengigheten er målt med en avkjølingshastighet på $48^\circ\text{C}/\text{time}$



Figur 5.20: Totalledningsevne i BLP4 som funksjon av invers temperatur. Avkjølingshastigheten er $12^\circ\text{C}/\text{time}$.

6. Diskusjon

I dette kapittelet diskuteres de eksperimentelle resultatene i lys av teorien og litteraturen fremlagt tidligere i oppgaven. Først diskuteres resultatene fra den elektriske karakteriseringen av akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, før alternative defektstrukturer foreslås for nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. Til slutt diskuteres mulige årsaker til at det mislyktes å oppnå den ønskede faserenheten i mange av prøvene, og dette settes opp mot resultatene fra den elektriske karakteriseringen av tofaseprøven BLP4.

6.1 Akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$

I det følgende vil resultatene fra den elektriske karakteriseringen av akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ diskuteres. Valg av akseptordopanter og deres egnethet vil først gjøres rede for, før valget av defektmodell forsvares og parametrene fra tilpasningen av dataene til denne modellen vurderes og sammenlignes med sammenlignbare materialer. Til slutt vil mulige årsaker til den observerte isotopeffekten foreslås.

6.1.1 Akseptordopant

Det synes mest naturlig å benytte barium som akseptordopant i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ da dette kationen allerede er tilstede i strukturen og man vet at det kan befinne seg på begge kationposisjonene (som omtalt i kapittel 2.2.1). I studien til Sharova et al. [4] ble imidlertid strontium benyttet som akseptordopant, og ved å sammenligne ledningsevneresultatene fra deres studie, omtalt i kapittel 3.2.2, med ledningsevneresultatene i denne oppgaven, synes forskjellene påfallende store. Det kan spekuleres i om dette skyldes valg av akseptordopant: Strontium er størrelsesmessig mer kompatibelt med lantan og vil derfor forskyve strukturen mindre. Strontium kan også inngå i andre sekundærfaser enn barium, i tillegg til at innføringen av et tredje metall kan tenkes å bidra til å lage eutektiske punkter. På bakgrunn av dette ble strontium også forsøkt benyttet som akseptor. De elektriske målingene har imidlertid vist at dette ikke spiller noen avgjørende rolle for ledningsevnen til materialet. Det konkluderes med at barium og strontium er like godt egnet som akseptordopanter i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ (jmf. Figur 5.13), og at tilstedeværelsen av strontium ikke kan forklare at ledningsevnetrendene observert hos Sharova et al. skiller seg fra resultatene presentert her.

6.1.2 Defektmodell

I tilpasningen av ledningsevnedataene, er den defektkjemiske modellen omtalt som Modell 1 i kapittel 2.2.6 benyttet. Dette er den samme modellen som brukes for å beskrive defektstrukturen i de fleste ortofosfater og i eulytitt, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ [8, 26]. At denne modellen ble valgt fremfor Modell 2, følger av de målte $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighetene:

Modell 2 beskriver en prosess der protoner inkorporeres i strukturen fra vann sammen med interstitielle oksidioner som ladningskompensasjon, og tilstedeværelsen av en akseptordopant er derfor ikke avgjørende for at materialet skal lede protoner. Av Brouwerdiagrammet i Figur 2.4 fremgår det at om denne prosessen skulle hatt signifikans i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, ville protonledningsevnen gått fra å ha en vandampavhengighet på $p(\text{H}_2\text{O})^0$ ved lave $p(\text{H}_2\text{O})$ og til $p(\text{H}_2\text{O})^{1/3}$ ved høye. I målingene gjort på $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ derimot (se Figur 5.15 (b)), flater vandampavhengighetene ut ved lave temperaturer og høye $p(\text{H}_2\text{O})$, mens ved høye temperaturer – når protonkonsentrasjonen kan forventes å være mindre – nærmer ledningsevnen seg en vandampavhengighet på $p(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$. Dette korresponderer med situasjonen beskrevet i Brouwerdiagrammet i Figur 2.3 som er utledet fra Modell 1.

Modell 2 har blitt foreslått av Vajeeston et al. [9] for å forklare observasjoner gjort i TiP_2O_7 , og det er interessant å vurdere hvorfor denne modellen kan være gangbar i pyrofosfater, men ikke i ortofosfater som $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. Forklaringen er neppe at $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ er mer tettpakket, og at pyrofosfater derfor skulle ha bedre ”plass” til interstitielle oksidioner: Det frie volumet til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, det vil si andelen av enhetscellen som ikke er okkupert av ionekuler, er på 34 %, og er i samme størrelsesorden som både pyrofosfatet TiP_2O_7 (30 %) og det kanskje mer sammenlignbare $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (39 %). Det som derimot kan forklare at pyrofosfater i større grad enn ortofosfater kan akkomodere interstitielle oksidioner, er den måten man ser for seg at disse tas opp i strukturen på. I et pyrofosfat kan et interstitielt oksidion nemlig betraktes som resultatet av at det dannes en ny kovalent binding mellom fosfor og oksygen idet en pyrofosfatgruppe omdannes til to ortofosfatgrupper. Dannelsen av en kovalent binding vil gjøre det mer energetisk gunstig for denne gruppen fosfater å ta opp oksygen i strukturen.

6.1.3 Parametere for termodynamikk og transport

Modell 1 ble altså benyttet for å modellere ledningsevnedataene til akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, og de resulterende termodynamiske verdiene for inkorporering av protoner i materialet, samt verdier for mobilitetsparametere, er oppgitt i Tabell 5.6.

Dess mer eksoterm hydratiseringsreaksjonen er, til dess høyere temperaturer kan det forventes at materialet beholder sine protoner. Ettersom akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ viste en isotopeffekt opp til 1200°C , kunne man derfor forventet en mer negativ hydratiseringsentalpi (ΔH_{Hydr}) enn $-110 \pm 10 \text{ kJ/mol}$. Eksempelvis er ΔH_{Hydr} blitt bestemt til rundt -200 kJ/mol for en rekke akseptordopede sjeldne jordartsoksider, Re_2O_3 [55].

På den annen side vurderes protonmobiliteten til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ å være høy. Den preeksponentielle for mobiliteten til protonene, $u_0(H^+)$, ble funnet å være $115 \pm 10 \text{ cm}^2\text{K}(\text{Vs})^{-1}$, og for sammenligning kan det trekkes frem at akseptordopet LaNbO_4 [56] og Re_2O_3 [55] har $u_0(H^+)$ i størrelsesorden $0,5\text{--}40 \text{ cm}^2\text{K}(\text{Vs})^{-1}$. Protonenes mobilitetsentalpi, $\Delta H_{\text{mob}}(H^+)$, ligger for $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ på $74 \pm 2 \text{ kJ/mol}$, hvilket er i det nedre sjiktet av rapporterte verdier for aktiveringsenergien til fosfater (se eksempelvis [11, 22, 32]). Det foreslås derfor at en høy protonmobilitet er årsaken til at ledningsevnen til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ domineres av protoner ved så høye temperaturer. Det kan spekuleres i om den rotasjonelle friheten til fosfatgruppene bidrar til den høye mobiliteten, og det vil i så fall ha en analogi med padleåremekanismen omtalt i kapittel 3.1.

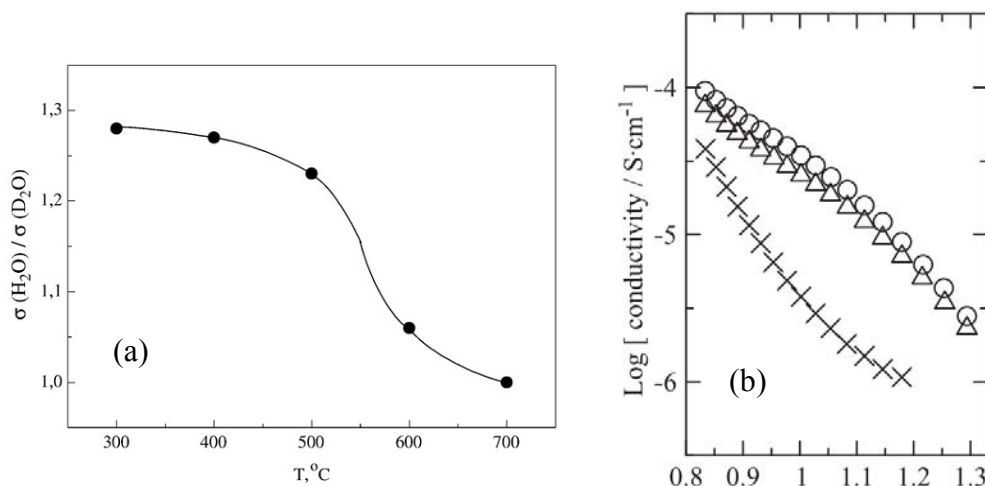
Siden $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ har en høy symmetri (kubisk) og en relativt høy hydratiseringsentalpi og protonmobilitet, kan det for øvrig se ut til at parametrene funnet for $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ passer med trenden funnet for blant annet ReNbO_4 [36], der protonmobiliteten og hydratiseringsentalpien øker med økende symmetri.

Et viktig usikkerhetsmoment knyttet til disse tilpasningene er verdien til $p(\text{H}_2\text{O})$ i tørr atmosfære. Som nevnt i kapittel 4.3.2 er 30 ppm bare et anslag og regnes for en minimumsverdi. En høyere verdi ville åpenbart påvirket vanndampavhengighetene, men også tilpasningen av temperaturavhengigheten i fuktig atmosfære. Årsaken til det, er at parametrene tilknyttet elektronhulltransport ble funnet fra temperaturavhengigheten i tørr atmosfære der overgangen fra ett ladningsbærerregime til neste kom tydeligere frem. Usikkerhet i vanndamptrykket vil derfor påvirke tilpasningen av den partielle ledningsevnen til elektronhullene. Dette kan forklare den relativt store usikkerheten for enkelte av verdiene som presenteres i Tabell 5.5. For øvrig er antagelsen om at konsentrasjonen av akseptordopanten er på nøyaktig 2 mol% trolig en sannhet med modifikasjoner, og dette vil også introdusere en usikkerhet i tilpasningen.

6.1.4 Isotopeffekten

Isotopeffekten er beskrevet i kapittel 5.2.2. At den avtar med økende temperatur over 900°C (se Figur 5.14) er forventet fra den foreslåtte defektmodellen, men at den gjennomgår et maksimum ved 900°C og blir neglisjerbar ved 500°C er derimot overraskende, fordi protoner har blitt antatt å dominere totalledningsevnen under disse betingelsene.

I studien til Sharova et al. [4] sank isotopeffekten som funksjon av temperatur og forsvant over 600 °C (Figur 6.1 (a)), trolig som en konsekvens av en overgang til korngrensedominert ledningsevne. I enkelte studier av RePO_4 [32, 38], kan det imidlertid se ut til å foreligge en lignende trend som den funnet i denne studien (eksemplifisert i Figur 6.1 (b)) uten at dette er blitt kommentert eller tillagt betydning av forfatterne. I det følgende vil ulike mulige forklaringer på den observerte isotopeffekten diskuteres.



Figur 6.1: Isotopeffekten i strontiumdopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ (a), og ledningsevnen i strontiumdopet SmPO_4 som funksjon av invers temperatur i H_2O -fuktet (sirkler), D_2O -fuktet (trekanter) og tørr O_2 (b). Hentet fra [4, 38].

Ettersom materialet hadde svært lange likevektstider, er det naturlig å vurdere muligheten for at likevekt simpelthen ikke er blitt nådd ved de laveste temperaturene. Hvis materialet ved en gitt temperatur ikke har rukket å bli mettet av protoner før isotopbytte fra H_2O til D_2O foretas, vil man ha en situasjon der to likevektsprosesser beveger seg i motsatt retning av hverandre, slik at det tilsynelatende er likevekt når disse to prosessene i virkeligheten bare utligner hverandre.

En annen måte isotopeffekten kan tenkes å "tilsløres" på, er ved at ulike parametere tilknyttet protontransporten påvirkes av isotopeffekten. Som vi har sett, predikerer den klassiske effekten at forholdet mellom de preeksponentielle for mobiliteten til protoner og deuteroner skal bli $\sqrt{2}$, samtidig som konsekvensen av den semi-klassiske effekten ofte blir avvik fra dette forholdet fordi aktiveringsenergien til deuteroner er høyere enn for protoner. Dette vil i teorien kunne resultere i at kurvene for de to partielle ledningsevnene ved en gitt temperatur krysser hverandre og at isotopeffekten dermed tilsynelatende forsvinner, selv om protoner fortsatt er til stede som ladningsbærere. Imidlertid, siden isotopeffekten i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ økte som en funksjon av temperaturen, kan en høyere aktiveringsenergi for D^+ trolig ikke være forklaringen på disse observasjonene. Det kan derfor spekuleres i om det er en isotopeffekt også i andre parametere, som for eksempel hydratiseringsentalpien, og at

konsekvensen av dette blir at kurvene for den partielle ledningsevnen til protoner og deuteroner krysser hverandre ved lave temperaturer.

En tredje mulig forklaring på observasjonene gjort i tilknytning til isotopeffekten, er at den faktisk reflekterer protonenes relative bidrag til totalledningsevnen ved ulike temperaturer. Det må igjen bety at det er en annen ionisk ladningsbærer enn protoner som dominerer ledningsevnen ved lave temperaturer, og som fortrenses av protoner når temperaturen øker. Siden ledningsevnen viser en klar $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet, må denne ladningsbæreren komme fra vann, og den kan derfor tenkes å være hydroksidioner. Når protoner transporteres i form av et hydroksidion kalles dette kjøretøymekanismen, og her vil en annen isotopeffekt komme inn. Transportprosessen knyttet til kjøretøymekanismen har en svært høy entropi, noe som igjen drastisk øker den preeksponentielle faktoren sammenlignet med for Grotthus-mekanismen [57].

Hvilken av disse forklaringene som er riktig, forblir et åpent spørsmål. Transport av hydroksidioner synes minst sannsynlig, da slik protontransport anses å være forbeholdt svært åpne strukturer, gjerne lagdelte eller med kanaler [58].

6.2 Defektstruktur i nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$

Som det fremgår av Figur 5.19 var ledningsevnen til nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ lav og viste marginal avhengighet av både $p(\text{H}_2\text{O})$ og $p(\text{O}_2)$. Disse resultatene vil i det følgende diskuteres i lys av mulige defektstrukturer og sammenlignes med en ledningsevnestudie av nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ [22].

Som omtalt i kapittel 2.2.1 er $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ preget av kationuorden, og barium og lantan på kationplass kan derfor betraktes som ladede defekter i strukturen. Elektronøytralitetsbetingelsen i nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ vil da kunne skrives med følgende defektnotasjon (som kun vil benyttes her):

$$1/4 \left[\text{Ba}_M^{\frac{1}{4}} \right] = 3/4 \left[\text{La}_M^{\frac{3}{4}\bullet} \right] \quad (6.3)$$

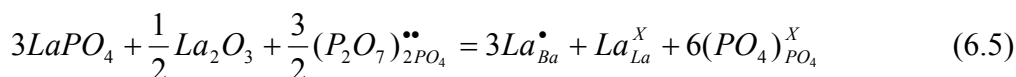
Med dette som intrinsiske defekter vil trolig totalledningsevnen til nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ være svært lav og uavhengig av både $p(\text{H}_2\text{O})$ og $p(\text{O}_2)$, - hvilket den altså er.

Vi har imidlertid sett at akseptordopanten i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ sannsynligvis kompenseres av oksygenvakanser og protoner. Dette betyr at også nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ burde ha oksygenunderstøkiometri – om enn marginal – og at de dominerende intrinsiske defektene derfor vil være elektroner, elektronhull, oksygenvakanser og protoner, hvis dannelse er beskrevet i ligning (2.10)-(2.12). Elektronøytraliteten vil da være:

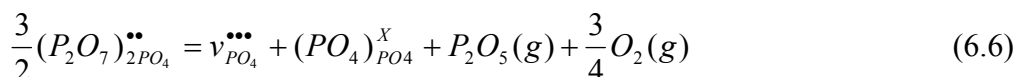
$$p + [(HPO_4)_{PO_4}^\bullet] + 2[P_2O_7^{\bullet\bullet}] = n \quad (6.4)$$

Siden båndgapet i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ er stort, vil konsentrasjonen av elektroniske defekter og dermed også oksygenvakanser være lav (sammenhengen mellom disse er gitt i ligning 2.11). Dette vil gi en lav totalledningsevne, men, fordi de minst ladede defektene favoriseres når antallet defekter reduseres, vil nominelt udopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ sannsynligvis vise protonledningsevne. På bakgrunn av at verken elektronisk eller protonisk ledningsevne ble påvist i målingene, kan man spekulere i hvorvidt BLP1 i virkeligheten er donordopet. En donordopant er effektivt positivt ladet og vil fortrenge andre positive punktdefekter. Et donordopet materiale vil derfor trolig ha fravær av proton- og p-ledningsevne.

Donordoping kan forekomme som et resultat av at barium damper av i form av BaO under sintring. Bariumavdampning er et velkjent problem ved syntese av bariumholdige perovskitter, for eksempel BaCeO_3 (se ref. [59]). Prøven blir som en konsekvens av slik avdamping, overstøkiometrisk med hensyn på lantan, og dette overskuddet vil fordele seg over de ledige kationposisjonene. Lantan på bariumplass (eller på metallplass) vil få en effektiv positiv ladning og fungere som en donor. En kan se for seg at denne donoren ladningskompenseres ved at oksygenvakanser konsumeres:

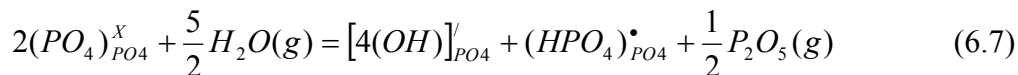


$\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ vil også kunne bli donordopet hvis fosfor damper av og etterlater effektivt positivt ladede fosfatvakanser. En slik prosess kan foregå på følgende måte:



En fosfatvakans er imidlertid stor, i tillegg til å ha en høy ladning. Alternativt kan man derfor se for seg at fosfor etterlater interstitielle oksidioner når det damper av. Dette kan betraktes som et kompleks av defekter, og den effektive ladningen på et slikt kompleks vil avhenge av hvordan det organiserer seg. Et positivt ladet kompleks vil kunne være $(v_{PO_4}^{\bullet\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime})_{PO_4}^\bullet$, og det vil dermed også fungere som en donordopant.

Sharova et al. [4] lanserte ideen om at fosfatvakansene kunne hydratiseres ved at fire hydroksidgrupper okkuperer fosfatvakansen. Dette vil resultere i en effektivt negativt ladet defekt som fungerer som en akseptor:



Slike hydratiserte kationvakanser eksisterer i enkelte MnO_2 -polymorfer der de kalles Ruetschi-defekter [60]. Dannelsen av disse skulle kunne forklare det erfarte behovet til Sharova et al. for lang tids varmebehandling i fuktig atmosfære for å gjøre materialet proton-ledende. Imidlertid ga ikke lang tids varmebehandling av BLP1 i fuktig atmosfære noen indikasjon på at en slik prosess finner sted i $Ba_3La(PO_4)_3$, og dette betraktes derfor ikke som en relevant defektstruktur i materialet.

Sammenligning med nominelt udopet $Ba_3Ce(PO_4)_3$

I kapittel 3.3.1 ble det referert til en studie der Zhang et al. [22] karakteriserte den elektriske ledningsevnen til nominelt udopet $Ba_3Ce(PO_4)_3$. Resultatene ble tolket dit hen at elektroner ladningskompenseres av oksygenvakanser og protoner i henholdsvis tørre og fuktige atmosfærer. Disse resultatene kan tolkes slik at også nominelt udopet $Ba_3La(PO_4)_3$ burde være intrinsisk understøkiometrisk med hensyn på oksygen og at kationuorden ikke kan være forklaringen på de observerte ledningsevnetrendene for BLP1. Ceriums multivalente natur gjør allikevel denne sammenligningen litt usikker.

Den markante n-ledningsevnen observert i studien til Zhang et al. synes imidlertid noe merkverdig tatt i betraktning fosfaters store båndgap. I det følgende vil det argumenteres for at dette kan skyldes mangel på faserenhet som en konsekvens av en problematisk syntesemetode.

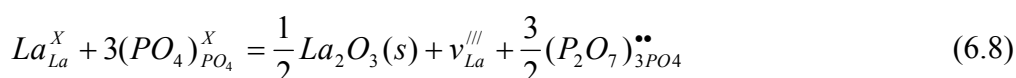
Zhang et al. [22] fremstilte $Ba_3Ce(PO_4)_3$ i en medfellingsreaksjon ved å holde pH på 9,5. I det eksperimentelle kapittelet i denne oppgaven ble det beskrevet et forsøk på å fremstille $Ba_3La(PO_4)_3$ på samme måte, men der felte trolig noe $La(OH)_3$ ut grunnet for høy pH-verdi. Siden $CePO_4$ og $LaPO_4$, i likhet med $La(OH)_3$ og $Ce(OH)_3$, har løselighetsprodukter i samme størrelsesorden [45], foreslås det at moderate mengder $Ce(OH)_3$ kan ha blitt utfelt i syntesen av $Ba_3Ce(PO_4)_3$. $Ce(OH)_3$ vil lett oksideres i luft ved romtemperatur til $Ce(OH)_4$, og ved oppvarming vil denne forbindelsen dekomponere til CeO_2 [61]. En slik tilstedeværelse av n-ledende CeO_2 i $Ba_3Ce(PO_4)_3$ vil kunne være årsaken til at det observeres en n-type ledningsevne i reduserende atmosfærer, i tillegg til at det vil kunne forklare at det ble funnet et overskudd av barium i form av $Ba_2P_2O_7$ i enkelte prøver i studien til Zhang et al.

6.3 Årsaker til segregering av lantanrike sekundærfaser

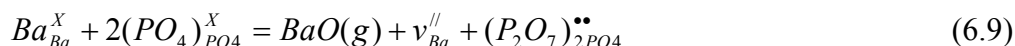
Énfase- og tofaseprøver har blitt fremstilt med både syntesemetode 1 og 2, og det synes derfor klart at problemene med å oppnå faserenhet i en rekke prøver ikke utelukkende kan skyldes svakheter ved noen av disse metodene, som for eksempel problemer med å fremstille rent BaHPO_4 (se kapittel 4.1.1). På samme måte som at det ikke kan pekes ut noen åpenbare årsaker til at lantan segregeres, er det heller ikke på det rene i hvilken fase det skjer – EDS og røntgenkrystallografi gir ingen entydige svar på dette – og i det følgende vil det derfor diskuteres både hvordan sekundærfaser oppstår og hvilke faser som kan tenkes å foreligge. Dette vil settes i sammenheng med resultatene av den elektriske karakteriseringen.

6.3.1 Termisk dekomponering

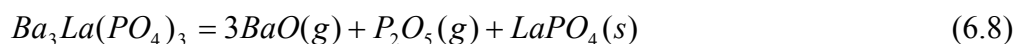
Når ikke-støkiometrien mellom barium og lantan som en følge av bariumavdampning blir stor nok, vil La_2O_3 kunne begynne å felle ut:



Som beskrevet i ligning (6.3) vil en prøve der denne prosessen finner sted trolig være donordopet. Av Figur 5.20 fremgår det at tofaseprøven BLP4 viste både proton- og p-ledningsevne, hvilket en donordopet prøve ikke bør gjøre. Dessuten ble BLP4 forsøkt akseptordopet. Dette betyr at prøven ble syntetisert med et bariumoverskudd og burde kunne tåle mer bariumavdampning enn en nominelt udopet prøve før den blir donordopet, og før La_2O_3 i siste instans feller ut. Trolig vil ikke moderat bariumavdampning i en akseptordopet prøve lede til noen endring i dopingsituasjonen. Årsaken til det er at avdampningen vil resultere i metallvakanser, og disse vil ha en negativ ladning og kunne fungere som akseptorer:



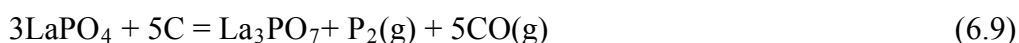
Dette taler for at avdampning av BaO alene ikke er forklaringen på at en lantanrik fase felte ut i prøven BLP4. Man kan imidlertid se for seg at BaO damper av samtidig som P_2O_5 med det resultat at LaPO_4 felles ut. Dette vil være analogt med det som skjer i BaCeO_3 . Når BaO damper av her, dekomponerer materialet slik at også CeO_2 feller ut fordi materialet ikke tåler stor ikke-støkiometri [59]. Prosessen i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ kan beskrives på følgende måte:



En i utgangspunktet akseptordopet prøve av $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ vil nå kunne ende opp med en vesentlig lavere dopantkonsentrasjon enn antatt, hvilket ledningsevneresultatet indikerer er tilfellet for BLP4.

6.3.2 Kjemisk dekomponering

Grunnet problemer med å presse intakte grønnkropper, har bindemiddel blitt benyttet i syntesen av alle prøvene i denne oppgaven. Mawdsley et al. [62] fant at under syntesen av LaPO_4 kunne karbonrester fra bindemiddelet redusere PO_4^{3-} til P_2 og dermed forårsake at LaPO_4 dekomponerte til La_3PO_7 . Reduksjonen kan beskrives på følgende måte:



Dette ble riktignok observert i oksygenfattige atmosfærer, og ufullstendig avbrenning av organiske materialer regnes vanligvis ikke som et problem ved de syntesebetingelser som benyttes i denne oppgaven. Det nevnes allikevel som mulig (del)årsak til at en lantanrik sekundærfase feller ut fordi en stor andel av reaktantene i syntesemetode 2 er karbonater, og karbonaktiviteten er derfor i utgangspunktet høy. I $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ er i tillegg barium til stede, som anses å ha høy affinitet for karbon. En slik prosess vil imidlertid lede til et bariumoverskudd i prøven, som antageligvis gjør den akseptordopet, og dette vil vanskelig kunne forklare ledningsevnetrendene til tofaseprøven BLP4.

6.3.3 Treg kinetikk

En mulig forklaring på det observerte lantanoverskuddet er som nevnt i kapittel 5.1.1 at dannelsesreaksjonen til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ kan ha en treg kinetikk, og at det derfor er ureagerte reaktanter – eller ”mellomprodukter” – igjen i den sintrede prøven. Denne hypotesen støttes av det faktum at den lantanrike sekundærfasen tilsynelatende forsvant etter at to prøver ble knust ned og sintret på nytt ved 1500 °C (se Figur 5.5). Studier av diffraktogrammer for syntesemetode 1 og 2 som funksjon av temperatur gir ingen entydige svar på hvilke faser dette i så fall skulle være. For at tilstedeværelsen av slike ureagerte faser skulle kunne forklare innvirkningen de har på ledningsevnen, må de foreligge som faser som ikke spiser støkiometriske mengder av hovedfasen slik at denne får et netto bariumunderskudd.

6.3.4 Glassfase i korngrensene

Impedansspektroskopiske målinger viste at høy seriell korngrensemotstand kan utelukkes i de elektrisk karakteriserte prøvene i denne oppgaven, og hypotesen til Harley et al. [44] (presentert i kapittel 3.5.3) om at protonledningsevnen i LaPO_4 til dels kan tilskrives en

glassfase av LaP_3O_9 på korn grensene, bør derfor vurderes. I deres studie ble LaPO_4 fremstilt i en våtkjemisk syntese, og de påviste at et fosfatoverskudd, i form av HPO_4^{2-} , adsorberes på partiklene og senere danner LaP_3O_9 ved å ”stjele” lantan fra hovedfasen.

Syntesen i denne oppgaven er ikke gjort med fosfatoverskudd, men det kan ikke utelukkes at LaP_3O_9 allikevel kan dannes fra reaktantene. Hvis dette skulle forekomme, kan det spekuleres i om den lantanrike fasen som detekteres i bulk i en rekke prøver skyldes at LaP_3O_9 først er blitt dannet, og at forbindelsen senere har dekomponert til LaPO_4 og felt ut i bulk i stedet for å smelte og havne på korn grensene. Mangelen på en slik glassfase i korn grensene ville kunnet forklare den lave ledningsevnen til BLP4 sammenlignet med BLP3 og BLP7.

Det kan også spekuleres i om den høye serielle korn grensemotstanden funnet i studien til Sharova et al. [4] kan skyldes at det ikke har blitt dannet noen glassfase i dette tilfellet. På bakgrunn av at de fant en økning i celleparameteren til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ ved akseptordoping, i motsetning til funnene i denne studien (jmf. Tabell 5.3), kan det derfor tenkes at ledningsevnetrendene observert i Sharova et al.’s studie kan knyttes til vellykket akseptordoping av bulk, kompensert av protoner, mens protonledningsevnen presentert i denne oppgaven kan knyttes til transport i en glassfase langs korn grensene.

6.4 Oppsummering

Ingen av hypotesene som er fremlagt i det foregående, vil fullgodt kunne forklare alle observasjonene gjort i denne oppgaven, men noen forklaringsmodeller kan regnes for mer plausible enn andre: Eksperimentelle resultater taler for at en treg reaksjonskinetikk i enkelte tilfeller vil kunne forklare observasjonen av lantanrike sekundærfaser. Det synes i tillegg riktig å vurdere avdampning av reaktanter som en reell prosess i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$. Sharova et al. [4] påpekte at dannelsen av oksygenvakanser i $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ – både pyrofosfatgrupper og ”vanlige” – er energetisk lite gunstig. Det kan derfor virke lettere for $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ å dampe av barium for deretter å omfordele kationene, eller å dampe av fosfor, i stedet for å danne oksygenvakanser. Som en konsekvens av dette, ender enkelte prøver opp effektivt udopet eller donordopet. En slik prosess kan også være årsaken til utfelling av sekundærfaser. Det er vanskelig å se noe eksperimentelt mønster mellom hvilke prøver som ble tildekket i syntesen, og hvilken sintringstemperatur og tid som ble benyttet, i forhold til i hvilke prøver det ble detektert sekundærfaser (jmf. Tabell 4.1 og Tabell 4.2). Avdampning kan imidlertid tenkes å trigges av små urenheter som kan fungere som bærere, som for eksempel klor, og derfor gjøre det vanskelig å avdekke et eksperimentelt mønster.

7. Konklusjon og fremtidig arbeid

Akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ kan fremstilles i en faststoffreaksjon. Det synes imidlertid vanskelig å treffe riktig i forholdet mellom tid og temperatur under sintring, fordi temperaturen må være høy nok til at akseptorkompenserende defekter dannes på aniongitteret, men ikke så høy at reaktanter damper av. Som en konsekvens av disse utfordringene ser det ut til at enkelte prøver ender opp som nærmest udopet, og endog donordopet. Termisk dekomponering av materialet kan være årsaken til at en lantanrik sekundærfase segregeres i en rekke prøver, men det utelukkes ikke at dette kan ha andre forklaringer eller at det foreligger en mer sammensatt årsakssammenheng.

Totalledningsevnen til akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ domineres av protoner i fuktige atmosfærer under 900 °C, og over denne temperaturen får ledningsevnen et bidrag av elektronhull. I tørre atmosfærer domineres ledningsevnen av oksygenvakanser og en minoritetskonsentrasjon av elektronhull, og det er blitt spekulert i hvorvidt protoner er dominerende ladningsbærere ved de laveste temperaturene. På bakgrunn av de foretatte elektriske målingene, er materialet blitt tilskrevet en defektkjemisk modell der akseptordopanten kompenseres av protoner ved høye $p(\text{H}_2\text{O})$ og lave temperaturer (under 600 °C), mens den ved de øvrige målebetingelsene kompenseres av oksygenvakanser som hydratiseres ved økende $p(\text{H}_2\text{O})$ og synkende temperatur.

Kurvetilpasningen av ledningsevnes $p(\text{H}_2\text{O})$ - og temperaturavhengighet med antagelsen om den ovennevnte defektmodellen, har gitt tallverdier for parametrene tilknyttet inkorporering av protoner i materialet, samt verdier for protonenes mobilitetsparametere. Tilsvarende verdier har også blitt funnet for oksygenvakanser og elektronhull. ΔH_{Hydr} , ΔS_{Hydr} , $\Delta H_{\text{mob}}(\text{H}^+)$ og $u_0(\text{H}^+)$ har blitt bestemt til henholdsvis -110 ± 10 kJ/mol, -107 ± 10 J/molK, 74 ± 2 kJ/mol og 115 ± 10 cm²K(Vs)⁻¹, og det har blitt foreslått at materialets evne til å lede protoner selv ved 1200 °C primært kan tilskrives en høy protonmobilitet, fremfor en høy konsentrasjon av protoner.

Når dette arbeidet nå er avsluttet står fremdeles aspekter tilknyttet isotopeffekten ubesvart, og bør undersøkes nærmere eksperimentelt. Transporttallmålinger er ønskelig å få utført for bedre å kartlegge det protoniske bidraget til totalledningsevnen ved ulike målebetingelser, og i tillegg burde ledningsevnen måles ved lavere $p(\text{O}_2)$ enn det er blitt gjort i denne oppgaven. Ikke minst bør man gå systematisk til verks for å optimalisere en syntesemetode, og muligens burde termogravimetrisk analyse utføres i denne sammenheng for å kartlegge eventuell reaktantavdampning i ulike atmosfærer.

Ledningsevnen til $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ er ikke av en størrelsesorden som gjør materialet til en het kandidat som eksempelvis elektrolytt i en brenselcelle. Hensikten med oppgaven var

imidlertid å bedre forståelsen av defektstrukturen og protontransporten i dette materialet, og da med utgangspunkt i et tidligere arbeid. I så måte reiser denne oppgaven også nye spørsmål fordi tidligere publiserte ledningsevnetrender og dertil hørende defektkjemiske teorier ikke synes å kunne forklare resultatene i denne oppgaven. For å tilstrebe en større forståelse av disse forskjellene, vil det også være av interesse å undersøke korngrensestrukturen i mer detalj, fortrinnsvis med TEM, for å kunne vurdere hvorvidt det befinner seg sekundærfaser på korngrensene. IR/Raman-spektroskopi kan vurderes for å undersøke muligheten for tilstedeværelse av protonholdige komplekser som hydratiserte fosfatvakanser.

Referanseliste

1. Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007*.
2. T. Takahashi og H. Iwahara, *Solid-state ionics: protonic conduction in perovskite type oxide solid solutions*. Rev. Chim. Miner., 1980. **17**(4): s. 243-53.
3. K. Amezawa, Y. Uchimoto og Y. Tomii, *High temperature protonic conduction in Sr-doped LaP₃O₉*. Solid State Ionics, 2006. **177**(26-32): s. 2407-2411.
4. N. Sharova, H. Fjellvag og T. Norby, *Structure, defect chemistry, and proton conductivity in nominally Sr-doped Ba₃La(PO₄)₃*. Solid State Ionics, 2009. **180**(4-5): s. 338-342.
5. T. Norby og P. Kofstad, *Defects and Transport in Crystalline Solids*. Universitetet i Oslo, 2007.
6. F.A. Kröger og H.J. Vink, *Relations between concentrations of imperfections in crystalline solids*. Solid State Phys., 1956. **3**: s. 307-435.
7. A.A. Bagatur'yants, I.M. Iskandarova, A.A. Knizhnik, V.S. Mironov, B.V. Potapkin, A.M. Srivastava og T.J. Sommerer, *Energy level structure of 4f5d states and the Stokes shift in LaPO₄:Pr³⁺: A theoretical study*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2008. **78**(16): s. 165125/1-165125/11.
8. K. Amezawa, H. Maekawa, Y. Tomii og N. Yamamoto, *Protonic conduction and defect structures in Sr-doped LaPO₄*. Solid State Ionics, 2001. **145**(1-4): s. 233-240.
9. N. Vajeeston, *High-temperature proton conduction in TiP₂O₇ and Al-substituted TiP₂O₇* Upublisert arbeid, Universitetet i Oslo, 2009.
10. A.S. Nowick og A.V. Vaysleyb, *Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): s. 17-26.
11. K. Amezawa, Y. Tomii og N. Yamamoto, *High temperature protonic conduction in Ca-doped YPO₄*. Solid State Ionics, 2003. **162-163**: s. 175-180.
12. E. Barsoukov og R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition*, 2005. 608 pp.
13. S.M. Haile, D.L. West og J. Campbell, *The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate*. J. Mater. Res., 1998. **13**(6): s. 1576-1595.
14. T. Znamierowska og E. Radomska, *Phase equilibria in the system LaPO₄-Ba₃(PO₄)₂-Ba₂P₂O₇*. Pol. J. Chem., 1996. **70**(7): s. 850-853.
15. K.D. Kreuer, A. Fuchs og J. Maier, *H/D isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides*. Solid State Ionics, 1995. **77**: s. 157-62.
16. R. Yu og L.C. De Jonghe, *Proton-Transfer Mechanism in LaPO₄*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**(29): s. 11003-11007.
17. B.E. Mellander og I. Albinsson, *Proton conduction in oxyacid salts at intermediate temperatures for fuel cell applications*. Ionics, 1998. **4**(5 & 6): s. 415-421.
18. J. Barbier, *Structural refinements of eulytite-type calcium bismuth phosphate (Ca₃Bi(PO₄)₃) and barium lanthanum phosphate (Ba₃La(PO₄)₃)*. J. Solid State Chem., 1992. **101**(2): s. 249-56.
19. J. Barbier, J.E. Greedan, T. Asaro og G.J. McCarthy, *Neutron diffraction study of disorder in eulytite-type strontium lanthanum phosphate (Sr₃La(PO₄)₃)*. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1990. **27**(6): s. 855-67.

20. K. Amezawa, Y. Tomii og N. Yamamoto, *High temperature protonic conduction in LaPO₄ doped with alkaline earth metals*. Solid State Ionics, 2004. **176**(1-2): s. 135-141.
21. F. Tyholdt, J.A. Horst, S. Jørgensen, T. Østvold og T. Norby, *Segregation of Sr in Sr-doped LaPO₄ ceramics*. Surf. Interface Anal., 2000. **30**(1): s. 95-97.
22. G. Zhang, E.D. Wachsman, J.C. Nino, S.-J. Song og J.M. Rhodes, *Proton Conducting Material Ba₃Ce(PO₄)₃ Synthesized by Coprecipitation*. J. Electrochem. Soc., 2007. **154**(7): s. H566-H571.
23. N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, T. Hanada og N. Yamamoto, *Electrical conduction in Sr-doped (La_{0.99}Ce_{0.01})PO₄*. Solid State Ionics, 2005. **176**(39-40): s. 2875-2879.
24. N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, T. Hanada, N. Yamamoto, T. Omata og S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Electrical conduction properties of Sr-doped LaPO₄ and CePO₄ under oxidizing and reducing conditions*. J. Electrochem. Soc., 2005. **152**(4): s. A658-A663.
25. E.W. Guojing Zhang, Juan Nino, Chi-Yuan Cheng, and Russ Bowers,, *Proton Conduction and Defect Structure of Ba₃Ce(PO₄)₃*. ECS Meeting Abstracts, 2006. **601** (ECS): s. 853.
26. N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Uchimoto, Y. Tomii og T. Hanada, *Electrical conduction properties of Sr-doped Bi₄(SiO₄)₃ with the eulytite-type structure*. J. Mater. Sci., 2007. **42**(16): s. 6566-6571.
27. H. Iwahara, K. Warashina, T. Shimura og H. Matsumoto, *Proton conduction in the sintered phosphates based on Ba₃(PO₄)₂*. Proc. - Electrochem. Soc., 1998. **97-24**(Ionic and Mixed Conducting Ceramics): s. 1-7.
28. T. Norby og N. Christiansen, *Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO₄*. Solid State Ionics, 1995. **77**: s. 240-3.
29. K. Amezawa, S. Kjelstrup, T. Norby og Y. Ito, *Protonic and native conduction in Sr-substituted LaPO₄ studied by thermoelectric power measurements*. J. Electrochem. Soc., 1998. **145**(10): s. 3313-3319.
30. K. Amezawa og S.K. Ratkje, *Thermoelectric power measurements of proton conducting Sr-doped LaPO₄*. Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, 1996. **64**(6): s. 688-689.
31. S. Gallini, M. Hansel, T. Norby, M.T. Colomer og J.R. Jurado, *Impedance spectroscopy and proton transport number measurements on Sr-substituted LaPO₄ prepared by combustion synthesis*. Solid State Ionics, 2003. **162-163**: s. 167-173.
32. N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii og N. Yamamoto, *Protonic conduction in rare earth orthophosphates with the monazite structure*. Solid State Ionics, 2003. **162-163**: s. 161-165.
33. N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Uchimoto, Y. Tomii, T. Hanada og N. Yamamoto, *Electrical conduction properties of rare earth orthophosphates under reducing conditions*. Solid State Ionics, 2006. **177**(26-32): s. 2369-2373.
34. K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii og N. Yamamoto, *High-temperature protonic conduction in LaP₃O₉*. Electrochem. Solid-State Lett., 2004. **7**(12): s. A511-A514.
35. K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, N. Yamamoto, M. Wideroe og T. Norby, *Protonic conduction in acceptor-doped LaP₃O₉*. Solid State Ionics, 2005. **176**(39-40): s. 2867-2870.
36. R. Haugsrud og T. Norby, *Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates*. Nat. Mater., 2006. **5**(3): s. 193-196.

37. T.S. Bjørheim, *DFT-modellering og transportstudier av protoner i blybaserte perovskitter*. Masteroppgave. Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet, Universitetet i Oslo, 2008.
38. N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, N. Yamamoto og T. Hanada, *Protonic conduction in Sr-doped (La_{1-x}Sm_x)PO₄*. Solid State Ionics, 2004. **175**(1-4): s. 563-567.
39. K. Amezawa, Y. Tomii og N. Yamamoto, *High temperature protonic conduction in Sr₂P₂O₇-LaPO₄ system*. Solid State Ionics, 2004. **176**(1-2): s. 143-148.
40. S. Jorgensen, J.A. Horst, O. Dyrli, Y. Larring, H. Raeder og T. Norby, *XPS surface analyses of LaPO₄ ceramics prepared by precipitation with or without excess of PO₄³⁻*. Surf. Interface Anal., 2002. **34**(1): s. 306-310.
41. S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant og F. Audubert, *Rare earth phosphate powders RePO₄·nH₂O (Re=La, Ce or Y)-Part I. Synthesis and characterization*. J. Solid State Chem., 2004. **177**(4-5): s. 1302-1311.
42. S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assollant og G. Leroy, *Rare earth phosphate powders RePO₄·nH₂O (Re=La, Ce or Y) II. Thermal behavior*. J. Solid State Chem., 2004. **177**(4-5): s. 1312-1320.
43. D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert og D. Bernache-Assollant, *Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO₄ with RE = La, Ce or Y*. J. Eur. Ceram. Soc., 2005. **26**(3): s. 279-287.
44. G. Harley, R. Yu og L.C. De Jonghe, *Proton transport paths in lanthanum phosphate electrolytes*. Solid State Ionics, 2007. **178**(11-12): s. 769-773.
45. E. Diatloff, C.J. Asher og F.W. Smith, *Use of GEOCHEM-PC to predict rare earth element (REE) species in nutrient solutions*. Plant Soil, 1993. **155-156**: s. 251-4.
46. J. Rodriguez-Carvajal, *FullProf computer program*. J. Physica B, 1993. **192**: s. 55.
47. NorECs. Mars 2009. <http://www.norecs.com/probostat.htm>.
48. T. Norby, *Dataprogram GASMIX*.
49. *ProboStat™ Manual*.
50. S. Marion, A.I. Becerro og T. Norby, *Ionic and electronic conductivity in CaTi_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-delta}*. Phase Transitions, 1999. **69**(1): s. 157-168.
51. B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit for Windows* 2003, University of Twente.
52. W. Szuszkiewicz og E. Radomska, *Dielectric studies of Ba₃La(PO₄)₃ and Ba₃Y(PO₄)₃*. Pr. Nauk. Uniw. Ekon. Wroclawiu, 2008. **1204**: s. 230-236.
53. AISN Software Inc., *Tablecurve 2D for Windows*. v4.06.
54. T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner og Y. Larring, *Hydrogen in oxides*. Dalton Trans., 2004(19): s. 3012-3018.
55. Y. Larring og T. Norby, *The equilibrium between water vapor, protons, and oxygen vacancies in rare earth oxides*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): s. 523-528.
56. R. Haugsrud og T. Norby, *High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO₄*. Solid State Ionics, 2006. **177**(13-14): s. 1129-1135.
57. K.D. Kreuer, A. Rabenau og R. Messer, *Proton conductivity in the layer compound H₃OUO₂AsO₄·3H₂O (HUAs). I. Conductivity in the orthorhombic low-temperature phase and the vehicle mechanism of proton transport in solids*. Appl. Phys. A, 1983. **A32**(2): s. 45-53.
58. R. Thakkar og U. Chudasama, *Synthesis, characterization and proton transport properties of a mixed material-Zirconium titanium phosphate, a tetravalent bimetallic acid salt*. Electrochim. Acta, 2009. **54**(10): s. 2720-2726.

59. D. Shima og S.M. Haile, *The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): s. 443-455.
60. D. Balachandran, D. Morgan, G. Ceder og A. van de Walle, *First-principles study of the structure of stoichiometric and Mn-deficient MnO₂*. J. Solid State Chem., 2003. **173**(2): s. 462-475.
61. B. Djuricic og S. Pickering, *Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerated powders*. J. Eur. Ceram. Soc., 1999. **19**(11): s. 1925-1934.
62. J.R. Mawdsley og J.W. Halloran, *The effect of residual carbon on the phase stability of LaPO₄ at high temperatures*. J. Eur. Ceram. Soc., 2001. **21**(6): s. 751-757.

Appendiks 1

Dette vedlegget inneholder utledningen av Brouwerdiagrammene i Figur 2.2, Figur 2.3, og Figur 2.4.

$p(\text{O}_2)$ -avhengigheter for akseptordopet $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$

Ved utledningen av Brouwerdiagrammet tas det utgangspunkt i uttrykket for likevektskonstanten for dannelsen av de ulike defektene. For likevektene beskrevet i henholdsvis ligning (2.10), (2.11) og (2.14) er likevektskonstantene gitt av

$$K_i = n \times p \quad (\text{A1.1})$$

$$K'_{P_2O_7^{\bullet\bullet}} = [P_2O_7^{\bullet\bullet}] \times n^2 \times p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \times [PO_4^X] \quad (\text{A1.2})$$

$$K'_{O_i^{\prime\prime}} = [O_i^{\prime\prime}] \times p^2 \times p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A1.3})$$

Ved svært lave $p(\text{O}_2)$, som tilsvarer den første regionen i Brouwerdiagrammet, vil likevekten beskrevet i ligning (2.11) være forskjøvet mot produktsiden slik at elektroner og oksygenvakanser er de dominerende defektene i systemet. Den forenklede elektronøytraliteten kan skrives som:

$$n = 2[P_2O_7^{\bullet\bullet}] \quad (\text{A1.4})$$

Deres $p(\text{O}_2)$ -avhengighet blir, med omarrangering av ligning (A1.2), gitt ved:

$$n = 2[P_2O_7^{\bullet\bullet}] = (2K_{P_2O_7^{\bullet\bullet}})^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (\text{A1.4})$$

Mens elektronhullenes avhengighet fås ved å kombinere (A1.1) og (A1.2):

$$p = K_i (2K_{P_2O_7^{\bullet\bullet}})^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (\text{A1.5})$$

Siden konsentrasjonen til oksygenvakanser og elektroner synker ved økende oksygenpartialtrykk vil den på et punkt nå konsentrasjonen til akseptordopanten. Akseptordopanten er negativt ladet og derfor vil oksygenvakansene bli kompenserende defekt. Følgende elektronøytralitetsbetingelse gjelder dermed for den andre regionen i Brouwerdiagrammet:

$$2[(P_2O_7)^{\bullet\bullet}_{2PO4}] = [Ba'_{La}] = \text{konstant} \quad (A1.6)$$

Minoritetsdefektene elektroner og elektronhulls $p(O_2)$ -avhengighet er under denne elektro-nøytralitetsbetingelsen gitt av:

$$n = (2K_{P_2O_7^{\bullet\bullet}})^{\frac{1}{2}} [Ba'_{La}]^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (A1.7)$$

$$p = K_i (2K_{P_2O_7^{\bullet\bullet}})^{-\frac{1}{2}} [Ba'_{La}]^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (A1.8)$$

Ved høyere oksygenpartialtrykk vil materialet gå over til å ha oksygenoverskudd og de intrinsiske dominerende defektene vil være interstitielle oksidioner og elektronhull. I den tredje regionen vil derfor elektronhull ladningskompensere akseptordoping, $[Ba'_{La}] = p$, mens interstitielle oksidioner og oksygenvakanser vil være minoritetsdefekter. Deres $p(O_2)$ -avhengighet fås fra henholdsvis ligning (A1.3) og, (A1.1) og (A1.2):

$$[O_i^{\prime\prime}] = K_{O_i^{\prime\prime}} [Ba'_{La}]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (A1.9)$$

$$[P_2O_7^{\bullet\bullet}] = K_{P_2O_7^{\bullet\bullet}} [Ba'_{La}]^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (A1.10)$$

I den fjerde regionen vil oksygeninterstitielle kompensere elektronhull, slik at elektro-nøytralitetsbetingelsen blir:

$$2[O_i^{\prime\prime}] = p \quad (A1.11)$$

Disse får en $p(O_2)$ -avhengighet gitt i ligning (A1.12) mens minoritetsdefekten elektroners $p(O_2)$ -avhengighet er gitt i ligning (A1.13):

$$2[O_i^{\prime\prime}] = p = (2K_{O_i^{\prime\prime}})^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (A1.12)$$

$$n = K_i (2K_{O_i^{\prime\prime}})^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (A1.13)$$

$p(H_2O)$ -avhengigheter for akseptordopet $Ba_3La(PO_4)_3$

For Modell 1 (Figur 2.3) tas protoner opp i strukturen gjennom likevekten beskrevet i ligning (2.12), og likevektskonstanten for hydratiseringslikevekten er gitt av:

$$K_{Hydr} = [HPO_4 \bullet] [P_2O_7 \bullet\bullet]^{-1} p_{H_2O}^{-1} \quad (A1.14)$$

Vi har i denne modellen to begrensende defektsituasjoner. Ved lave $p(H_2O)$ vil den forenklete elektronøytraliteten være:

$$2[(P_2O_7)_{2PO_4} \bullet\bullet] = [Ba'_{La}] \quad (A1.15)$$

Og $p(H_2O)$ -avhengigheten til minoritetsdefekten protoner blir ved omarrangering av (A1.14) gitt av:

$$[(HPO_4)_{PO_4} \bullet] = K_{Hydr}^{\frac{1}{2}} [Ba'_{La}]^{\frac{1}{2}} p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (A1.16)$$

Ved høye $p(H_2O)$ blir den forenklete elektronøytraliteten

$$[(HPO_4)_{PO_4} \bullet] = [Ba'_{La}] \quad (A1.17)$$

Og i dette regimet er $p(H_2O)$ -avhengigheten til oksygenvakanser er gitt av:

$$[(P_2O_7)_{2PO_4} \bullet\bullet] = K_{Hydr}^{-1} [Ba'_{La}]^2 p_{H_2O}^{-1} \quad (A1.18)$$

For Modell 2 (Figur 2.4) tas protoner opp i strukturen gjennom likevekten beskrevet i ligning (2.15), og likevektskonstanten er gitt av:

$$K_{Hydr, O_i''} = [HPO_4 \bullet]^2 [O_i'']^{-1} p_{H_2O}^{-1} \quad (A1.19)$$

Ved lave $p(H_2O)$ er den forenklete elektronøytralitetsbetingelsen $[Ba'_{La}] = [HPO_4 \bullet]$, og de interstitielle oksidionenes $p(H_2O)$ -avhengighet er gitt av:

$$[O_i''] = K_{Hydr, O_i''} [Ba'_{La}]^{-2} p_{H_2O}^1 \quad (A1.20)$$

Mens ved høye $p(H_2O)$ er den forenklete elektronøytralitetsbetingelsen $2[O_i''] = [HPO_4 \bullet]$, og deres $p(H_2O)$ -avhengighet er gitt av

$$[O_i''] = K_{Hydr, O_i''}^{\frac{1}{3}} p_{H_2O}^{\frac{1}{3}} \quad (A1.21)$$

Appendiks 2

Dette vedlegget inneholder utledninger av de defektkjemiske ligningene som er benyttet i kurvetilpasningen. I de følgende ligningene brukes symbolene for oksygenvakanser, $[v_O^{\bullet\bullet}]$, og hydroksiddefekter, $[OH_O^\bullet]$, fremfor symbolene for pyrofosfatgrupper, $[(P_2O_7)_{2PO4}^{\bullet\bullet}]$, og hydrogenfosfatgrupper, $[(HPO_4)_{PO4}^\bullet]$. Dette samsvarer med symbolbruken benyttet i kapittel 5.2.2.

Ved kurvetilpasning av $p(H_2O)$ -avhengigheten ble totalledningsevnen tilpasset:

$$\sigma_{Total} = (\sigma_{OH_O^\bullet} + \sigma_{h^\bullet} + \sigma_{v_O^{\bullet\bullet}}) \rho_m \quad (A2.1)$$

der ρ_m er den molare tettheten til $Ba_{3,02}La_{0,98}(PO_4)_{3-\delta}$.

Det minnes om at ledningsevnen til et specie i er gitt ved:

$$\sigma_i = zFc_i u_i \quad (A2.2)$$

der F er Faradays konstant, c_i er konsentrasjonen til speciet og u_i er mobiliteten. Mobiliteten er igjen gitt ved:

$$u_i = u_0 \frac{1}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_{mob}}{RT}\right) \quad (A2.3)$$

der u_0 er den preeksponentielle og ΔH_{mob} er mobilitetsentalpien.

For å kunne uttrykke den partielle ledningsevnen til et specie gjenstår nå bare uttrykket for konsentrasjonen. Det antas at elektronhull er minoritetsdefekter ved alle målebetingelser, og den forenklete elektronøytralitetsbetingelsen er derfor:

$$2[v_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^\bullet] = [Ba_{La}'] \quad (A2.4)$$

Konsentrasjonen av oksygenvakanser og protoner kan relateres til hverandre gjennom denne elektronøytraliteten og hydratiseringslikevekten. Ved å kombinere ligning (A2.4) og (A1.14) kan protonkonsentrasjonen uttrykkes ved:

$$[OH_O^\bullet] = \left[\frac{1}{4} \times p_{H_2O} \times K_{Hydr} \times (-1 \pm \sqrt{1 + 8[Ba_{La}'] p_{H_2O}^{-1} K_{Hydr}^{-1}}) \right] \quad (A2.5)$$

Mens konsentrasjonen av oksygenvakanser kan uttrykkes ved:

$$[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{8} \times p_{\text{H}_2\text{O}} \times K_{\text{Hydr}} \times (-1 \pm \sqrt{1 + 16[Ba'_{\text{La}}]^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^{-2} K_{\text{Hydr}}^{-2}}) \quad (\text{A2.6})$$

Elektronhullkonsentrasjonen fås ved å kombinere ligning (A1.1) og (A1.2):

$$p = K_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{-1} \times [(PO_4)_{PO_4}^X]^{-1} \times p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \times [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A2.7})$$

Ledningsevnen til elektronhull ble tilpasset uttrykket:

$$\sigma_{h^{\bullet}} = z F K_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^* \times [(PO_4)_{PO_4}^X]^{-1} \times p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \times [v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] u_0 \frac{1}{T} \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (\text{A2.8})$$

$$\text{der } K_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^* = \exp\left(-\frac{\Delta S_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}}{R}\right) \text{ og } \Delta H^* = (-\Delta H_{\text{mob},h^{\bullet}} + \Delta H_{v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}})$$